(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年10月6日(06.10.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/211000 A1

(51) 国際特許分類:
C08B 31/12 (2006.01) *C08H 99/00* (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/016403

(22) 国際出願日： 2022年3月31日(31.03.2022)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2021-061021 2021年3月31日(31.03.2021) JP

(71) 出願人: 長瀬産業株式会社(**NAGASE & CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5508668 大阪府大阪市西区新町１丁目１番１７号 Osaka (JP). ナガセケムテックス株式会社(**NAGASE CHEMTEX CORPORATION**) [JP/JP]; 〒5508668 大阪府大阪市西区新町１丁目１番１７号 Osaka (JP). 株式会社林原(**HAYASHIBARA CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒7028006 岡山県岡山市中区藤崎６７５番地１ Okayama (JP).

(72) 発明者: 太田 九州夫(**OTA, Kusuo**); 〒1038355 東京都中央区日本橋小舟町５－１ 長瀬産業株式会社内 Tokyo (JP). 野崎 貴弘(**NOZAKI, Takahiro**); 〒1038355 東京都中央区日本橋小舟町５－１ 長瀬産業株式会社内 Tokyo (JP). 田中 淳(**TANAKA, Atsushi**); 〒1038355 東京都中央区日本橋小舟町５－１ 長瀬産業株式会社内 Tokyo (JP). 細見 哲也(**HOSOMI, Tetsuya**); 〒6794124 兵庫県たつの市龍野町中井２３６番地 ナガセケムテックス株式会社内 Hyogo (JP). 西本 友之(**NISHIMOTO, Tomoyuki**); 〒7028006 岡山県岡山市中区藤崎６７５番地１ 株式会社林原内 Okayama (JP). 宮田 学(**MIYATA, Manabu**); 〒7028006 岡山県岡山市中区藤崎６７５番地１ 株式会社林原内 Okayama (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人ＷｉｓｅＰｌｕｓ(**WISEPLUS IP FIRM**); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原３丁目５番３６号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2022/211000 A1

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING WATER-SOLUBLE POLYMER AND METHOD FOR PRODUCING WATER-ABSORBING RESIN

(54) 発明の名称： 水溶性ポリマーの製造方法、および吸水性樹脂の製造方法

(57) **Abstract:** The present invention provides a method for highly efficiently producing a water-soluble polymer and a method for producing a water-absorbing resin having excellent ability to absorb water. The method for producing a water-soluble polymer comprises step (a1) in which starch is reduced in molecular weight to thereby obtain a partial-starch-decomposition product and step (a2) in which an ionic functional group is introduced into the partial-starch-decomposition product obtained in the step (a1).

(57) 要約： 本発明は、生産効率が高い水溶性ポリマーの製造方法、および吸水性能に優れた吸水性樹脂の製造方法を提供する。本発明は、澱粉を低分子量化して澱粉の部分分解物を得る工程（ａ１）、および工程（ａ１）で得られた澱粉の部分分解物にイオン性官能基を導入する工程（ａ２）、を含む、水溶性ポリマーの製造方法に関する。

明　細　書

発明の名称 ：

水溶性ポリマーの製造方法、および吸水性樹脂の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、水溶性ポリマーの製造方法、および吸水性樹脂の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 吸水性樹脂は、衛生用品、食品、農林業、土木等、様々な分野で広く用いられている。かかる吸水性樹脂としては、ポリアクリル酸やポリメタクリル酸の部分中和塩が広く用いられている他、澱粉等の多糖を原料とした吸水性樹脂が知られている。

[0003] 特許文献１は、カルボキシアルキル化した澱粉を加熱乾燥することにより、澱粉同士を架橋させ吸水性樹脂を製造する方法を開示している。カルボキシアルキル化反応の際には、澱粉の分子量低減を抑制することが好ましいと記載している。

[0004] 特許文献２は、カルボキシアルキル化した多糖粒子を塩化水素酸等の非架橋酸で表面処理した後、加熱乾燥や架橋剤を作用させて多糖同士を架橋させ、吸水性樹脂を製造する方法を開示している。

[0005] 特許文献３は、押出機中で澱粉と多塩基酸の酸無水物とを反応させて吸水性材料を製造する方法を開示している。多塩基酸の酸無水物との反応時には、澱粉の分子量低減を抑制することが好ましいと記載している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：米国特許第５０７９３５４号明細書

特許文献2：特表２０１０－５０４４１４号公報

特許文献3：特開２００７－２２２７０４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 多糖を原料とする従来の吸水性樹脂は、吸水性能が十分とはいえなかった。また、高分子量の多糖から製造されていたため、原料の粘度が高く製造時の操作性に問題があった。本発明は、生産効率が高い水溶性ポリマーの製造方法、および吸水性能に優れた吸水性樹脂の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、吸水性樹脂の原料として用いる澱粉の分子量に着目し、本発明を完成した。

[0009] すなわち、本発明は、澱粉を低分子量化して澱粉の部分分解物を得る工程（ａ１）、および工程（ａ１）で得られた澱粉の部分分解物に酸性基を導入する工程（ａ２）により水溶性ポリマーを製造する工程（ｃ１）、水溶性ポリマーに導入された酸性基を中和する工程（ｃ２）、および水溶性ポリマー同士を架橋させる工程（ｃ３）を含む、吸水性樹脂の製造方法に関する。

[0010] 前記酸性基がカルボキシアルキル基、カルボキシアルケニル基、またはスルホアルキル基を有する酸性基であることが好ましい。

[0011] 得られる吸水性樹脂が以下の特徴を有することが好ましい：

（ａ）イオン交換水の無加圧下吸水倍率が１００～４００ｇ／ｇ

（ｂ）イオン交換水の保水率が８０～３００ｇ／ｇ

（ｃ）生理食塩水の無加圧下吸水倍率が２０～７０ｇ／ｇ、および／または

（ｄ）生理食塩水の保水率が７～６０ｇ／ｇ。

[0012] 得られる吸水性樹脂の、イオン交換水の無加圧下吸水倍率（Ａ）と生理食塩水の無加圧下吸収倍率（Ｂ）の比（Ａ／Ｂ）が７以下であることが好ましい。

[0013] 前記工程（ｃ３）において架橋剤を使用しないことが好ましい。

[0014] また、本発明は、前記製造方法により得られる吸水性樹脂をアルカリ処理する工程を含む、吸水性樹脂の分解方法に関する。

[0015] また、本発明は、前記製造方法により得られる吸水性樹脂を含む物品に関す

る。

[0016] また、本発明は、澱粉を低分子量化して澱粉の部分分解物を得る工程（ａ１）、および工程（ａ１）で得られた澱粉の部分分解物に酸性基を導入する工程（ａ２）、を含む、水溶性ポリマーの製造方法に関する。

[0017] 前記工程（ａ１）において重量平均分子量（Ｍｗ）が７５０万以下、及び／又は分散度（重量平均分子量（Ｍｗ）／数平均分子量（Ｍｎ））が５以上の澱粉の部分分解物を得ることが好ましい。

[0018] また、本発明は、澱粉に酸性基を導入する工程（ｂ１）、および工程（ｂ１）で得られた酸性基を有する澱粉を低分子量化して、該酸性基を有する澱粉の部分分解物を得る工程（ｂ２）を含む、水溶性ポリマーの製造方法に関する。

[0019] 前記工程（ａ１）または（ｂ２）において澱粉の低分子量化を酵素処理により行うことが好ましい。

[0020] 得られる水溶性ポリマーの、水系サイズ排除クロマトグラフィー分析によるプルラン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）が５０万～５，０００万であることが好ましい。

[0021] また、本発明は、前記製造方法により得られる水溶性ポリマーを含む吸水性樹脂の製造用の樹脂組成物の製造方法に関する。

発明の効果

[0022] 本発明の水溶性ポリマーの製造方法は、中間生成物の粘度を低下して生産効率を向上できる。また、本発明の吸水性樹脂の製造方法により、吸水性能に優れた吸水性樹脂を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0023] ＜＜水溶性ポリマーの製造方法１＞＞

本発明の水溶性ポリマーの製造方法は、澱粉を低分子量化して澱粉の部分分解物を得る工程（ａ１）、および工程（ａ１）で得られた澱粉の部分分解物にイオン性官能基を導入する工程（ａ２）を含むことを特徴とする。

[0024] ＜澱粉を低分子量化して澱粉の部分分解物を得る工程（ａ１）＞

本工程では、澱粉を低分子量化させ、粘度を低下させる。原料の澱粉種は特に限定されず、ワキシーコーン澱粉、タピオカ澱粉、馬鈴薯澱粉、コーンスターチ（ワキシーコーンスターチおよびハイアミローススターチを含む）、小麦澱粉、米澱粉、甘藷澱粉などが挙げられる。

[0025] 澱粉を低分子量化する方法は特に限定されず、例えば、酵素処理、酸処理、物理的破砕等を行う方法が挙げられる。また、これらの手法を組み合わせてもよい。これらの手法により、澱粉を構成するα－グルコース分子のグルコシド結合の一部を加水分解することが好ましいが、分解の生じる位置や分解の態様には制限されない。反応装置としては反応釜や押出機等を用いることができる。

[0026] 澱粉の低分子量化を酵素処理により行う場合、使用する酵素は特に限定されないが、効率よく低分子量化するためにエンド型酵素を使用することが好ましい。酵素の具体例としては、α－アミラーゼ、シクロマルトデキストリングルカノトランスフェラーゼ、４－α－グルカノトランスフェラーゼ、４，６－α－グルカノトランスフェラーゼ、アミロマルターゼ、ネオプルラナーゼ、アミロプルラナーゼなどが挙げられる。これらの酵素を組み合わせて使用してもよい。酵素処理時のｐＨは特に限定されないが、ｐＨ５．０～７．０が好ましい。ｐＨの調整は塩酸、酢酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の添加により行うことができる。酵素処理は、澱粉を７０～１１０℃で加熱混練して糊化しながら行うことが好ましい。酵素処理は、澱粉の糊化後に行ってもよいし、糊化と同時に行ってもよい。酵素処理を澱粉の糊化後に行う方法としては、まず、澱粉を水に懸濁し加熱することで糊化し、その後に酵素を添加して酵素反応を行う方法が挙げられる。また、酵素処理を澱粉の糊化と同時に行う方法としては、澱粉を水に懸濁し、さらに酵素を添加した混合液を、酵素が完全には失活しない温度の範囲で加熱する方法が挙げられる。

[0027] 澱粉の低分子量化を酸処理により行う場合、使用する酸は特に限定されないが、具体例としては塩酸、硫酸、シュウ酸、酢酸、ギ酸、トリフルオロ酢酸

などが挙げられる。酸処理時の温度は１５０～１６０℃が好ましい。

[0028] 澱粉の部分分解を物理的破砕により行う場合、具体的な手段としては、放射線照射、せん断、摩砕、高圧処理、超音波、熱分解、光分解、およびそれらの組み合わせが挙げられる。

[0029] 工程（ａ１）で得られる澱粉部分分解物の重量平均分子量が高いと粘度が高くなり、イオン性官能基の導入時の反応や精製工程での操作性が低下する傾向があることから、重量平均分子量は７５０万以下が好ましく、５００万以下がより好ましい。澱粉部分分解物の重量平均分子量の下限は特に限定されないが、５万以上が好ましく、２０万以上がより好ましい。重量平均分子量が５万未満では吸水性樹脂の保水性が低下する傾向がある。なお、重量平均分子量の測定法は特に限定されないが、例えば、水系サイズ排除クロマトグラフィーにおいて、分子量が既知のプルランにより作成した分子量と溶出時間の較正曲線に基づいて求めることができる。

[0030] 工程（ａ１）で得られる澱粉部分分解物の数平均分子量は特に限定されないが、粘度を考慮し、１００万以下が好ましい。また、澱粉部分分解物の数平均分子量の下限は、１万以上が好ましく、５万以上がより好ましい。なお、数平均分子量の測定法は特に限定されないが、例えば、水系サイズ排除クロマトグラフィーにおいて、分子量が既知のプルランにより作成した分子量と溶出時間の較正曲線に基づいて求めることができる。

[0031] また、工程（ａ１）で得られる部分分解物の重量平均分子量、または数平均分子量は、２種以上の澱粉の部分分解物を混合することにより調整してもよい。この場合、混合物の重量平均分子量、または数平均分子量が、前述した数値範囲を満たすことが好ましい。

[0032] 澱粉部分分解物の分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は特に限定されないが、５以上が好ましく、７以上がより好ましい。前述した重量平均分子量の数値範囲を満たす限り、分散度の上限は特に限定されないが通常７０以下である。

[0033] ＜澱粉の部分分解物にイオン性官能基を導入する工程（ａ２）＞

本工程では、工程（ａ１）で得られた澱粉の部分分解物と、イオン性官能基含有化合物とを反応させる。イオン性官能基は、澱粉の部分分解物に架橋性を付与できれば特に限定されず、酸性基、塩基性基のいずれでもよい。

[0034] 酸性基としては、カルボキシアルキル基、カルボキシアルケニル基などのカルボキシル基を有する酸性基；スルホアルキル基、スルホアルケニル基などのスルホ基を有する酸性基；ホスホアルキル基、ホスホアルケニル基などのホスホ基を有する酸性基が挙げられる。

[0035] カルボキシアルキル基はカルボキシル基で置換されたアルキル基である。カルボキシル基で置換されるアルキル基の炭素数は、１～８が好ましく、１～５がより好ましい。アルキル基は、直鎖状、分岐状のいずれでもよい。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、１－メチル－ｎ－ブチル基、２－メチル－ｎ－ブチル基、３－メチル－ｎ－ブチル基、１，１－ジメチル－ｎ－プロピル基、１，２－ジメチル－ｎ－プロピル基、２，２－ジメチル－ｎ－プロピル基、１－エチル－ｎ－プロピル基などが挙げられる。

[0036] カルボキシアルキル基の具体例としては、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシプロピル基、カルボキシブチル基、カルボキシペンチル基などが挙げられる。

[0037] カルボキシアルケニル基は、カルボキシル基で置換されたアルケニル基である。カルボキシル基で置換されるアルケニル基の炭素数は、２～８が好ましく、２～４がより好ましい。アルケニル基は、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよい。アルケニル基の具体例としては、エテニル基、１－プロペニル基、２－プロペニル基、１－メチル－１－エテニル基、１－ブテニル基、２－ブテニル基、３－ブテニル基、２－メチル－１－プロペニル基、２－メチル－２－プロペニル基、１－エチルエテニル基、１－メチル－１－プロペニル基、１－メチル－２－プロペニル基等が挙げられる。

[0038] カルボキシアルケニル基の具体例としては、カルボキシエテニル基、カルボ

キシプロペニル基、カルボキシブテニル基などが挙げられる。

[0039] スルホアルキル基は、スルホ基で置換されたアルキル基である。スルホ基で置換されるアルキル基としては、カルボキシアルキル基に関して述べたアルキル基が挙げられる。スルホアルキル基の具体例としては、スルホメチル基、スルホエチル基、スルホプロピル基などが挙げられる。

[0040] スルホアルケニル基は、スルホ基で置換されたアルケニル基である。スルホ基で置換されるアルケニル基としては、カルボキシアルケニル基に関して述べたアルケニル基を用いることができる。スルホアルケニル基の具体例としては、スルホエテニル基、スルホプロペニル基などが挙げられる。

[0041] ホスホアルキル基は、ホスホ基で置換されたアルキル基である。ホスホ基で置換されるアルキル基としては、カルボキシアルキル基に関して述べたアルキル基を用いることができる。ホスホアルキル基の具体例としては、ホスホメチル基、ホスホエチル基、ホスホプロピル基などが挙げられる。

[0042] ホスホアルケニル基は、ホスホ基で置換されたアルケニル基である。ホスホ基で置換されるアルケニル基としては、カルボキシアルケニル基に関して述べたアルケニル基を用いることができる。ホスホアルケニル基の具体例としては、ホスホエテニル基、ホスホプロペニル基などが挙げられる。

[0043] 酸性基の中でも、澱粉部分分解物への導入の簡便さの観点からカルボキシル基、スルホ基を有する酸性基が好ましく、カルボキシアルキル基、カルボキシアルケニル基、スルホアルキル基がより好ましく、炭素数１～５のカルボキシアルキル基がさらに好ましい。

[0044] 酸性基を導入するためには、澱粉の部分分解物と、酸性基含有化合物またはその前駆体とを反応させる。酸性基含有化合物は、前述の酸性基を導入できるものであれば特に限定されないが、例えば酸性基を有するハロアルキル化合物、酸性基を有するハロアルケニル化合物、酸無水物、および、これらの塩が挙げられる。ハロアルキル化合物、ハロアルケニル化合物を構成するハロゲンとしては、塩素、臭素が挙げられる。

[0045] 酸性基含有化合物の具体例としては、モノクロロ酢酸、モノブロモ酢酸、３

－ブロモプロピオン酸、６－ブロモヘキサン酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、ビニルスルホン酸、オキシ塩化リン、モノクロロ酢酸エチル、および、これらのナトリウム塩、カリウム塩などが挙げられる。塩の具体例としては、モノクロロ酢酸ナトリウム、モノクロロ酢酸カリウム、ビニルスルホン酸ナトリウムが挙げられる。

[0046] 酸性基含有化合物の前駆体としては、アクリロニトリルなどが挙げられる。アクリロニトリルを用いる方法としては、例えば、まず、塩基性条件下でアクリロニトリルを澱粉またはその部分分解物と反応させ、シアノエチル基を導入し、該シアノエチル基をアミド基へ誘導後（Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ；１９８９（１２）：９４９－９５０）、得られたアミドをアルカリ加水分解する方法が挙げられる。

[0047] 塩基性基の具体例としては１級アミノ基、２級アミノ基、３級アミノ基、４級アンモニウム基等を有する塩基性基が挙げられる。

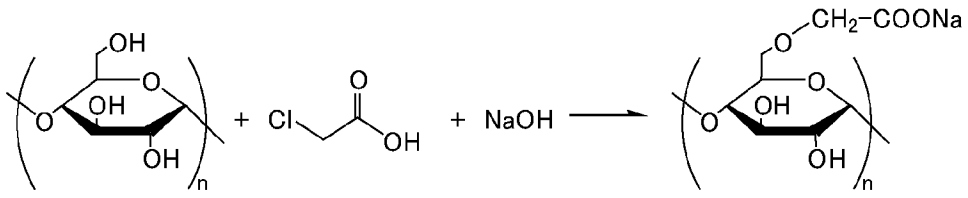
[0048] これらの中でも、澱粉部分分解物への導入の簡便さの観点から酸性基が好ましく、カルボキシル基を有する酸性基がより好ましく、カルボキシアルキル基が好ましい。

[0049] これらのイオン性官能基を導入する方法として、酸性基を導入する場合、澱粉またはその部分分解物と、酸性基含有化合物またはその前駆体とを反応させる。

[0050] 酸性基を導入する方法の具体例として、スルホ基については、塩基性条件下で、ビニルスルホン酸やビニルスルホン酸ナトリウムを反応させる方法が挙げられる。ホスホ基については、塩基性条件下でオキシ塩化リンを反応させる方法が挙げられる。塩基性基を導入する方法としては、グリシジルトリメチルアンモニウム・クロリドやエピクロロヒドリンとアミン類を使用する方法が挙げられる。

[0051] 澱粉部分分解物とモノクロロ酢酸との反応により、水溶性ポリマーを生成する反応の概要を式（Ｉ）に示す。

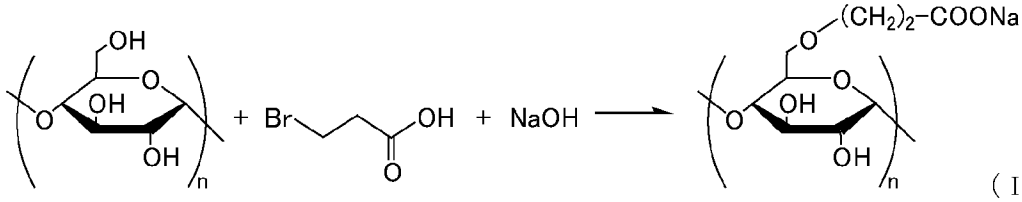
[化1]



（Ｉ）

[0052] 澱粉部分分解物と３－ブロモプロピオン酸との反応により、水溶性ポリマーを生成する反応の概要を式（ＩＩ）に示す。

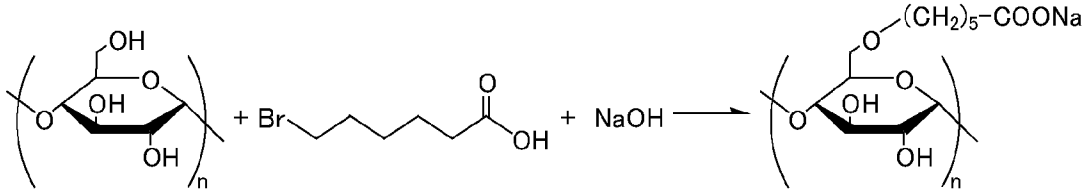
[化2]



（ＩＩ）

[0053] 澱粉部分分解物と６－ブロモヘキサン酸との反応により、水溶性ポリマーを生成する反応の概要を式（ＩＩＩ）に示す。

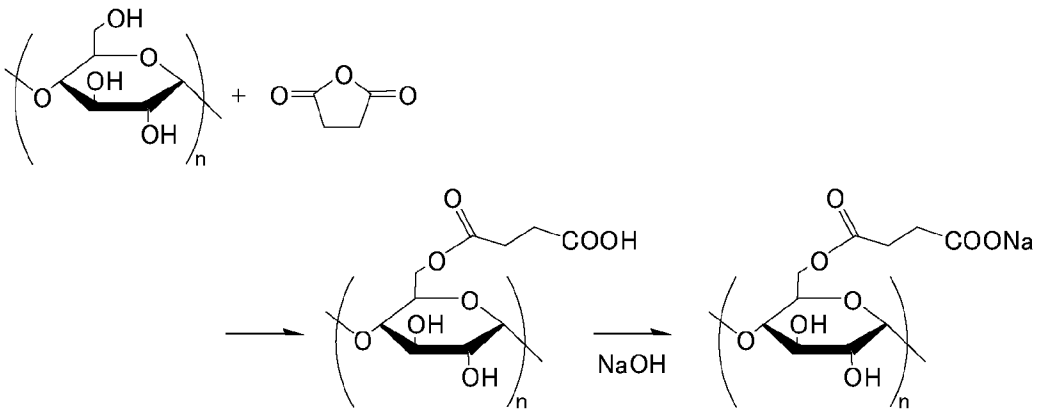
[化3]



（ＩＩＩ）

[0054] 澱粉部分分解物と無水コハク酸との反応により、水溶性ポリマーを生成する反応の概要を式（ＩＶ）に示す。

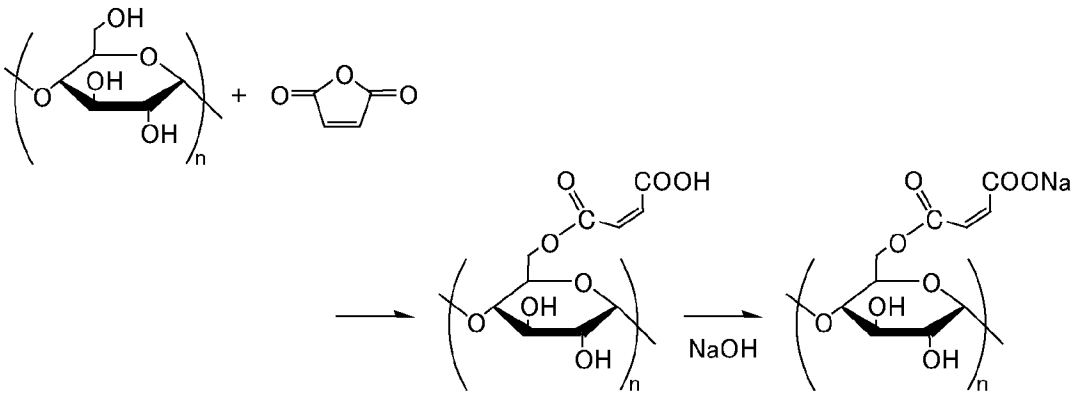
[化4]



（ＩＶ）

[0055] 澱粉部分分解物と無水マレイン酸との反応により、水溶性ポリマーを生成する反応の概要を式（Ｖ）に示す。

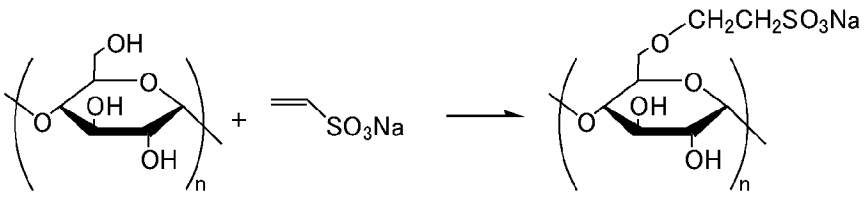
[化5]



（Ｖ）

[0056] 澱粉部分分解物とビニルスルホン酸ナトリウムとの反応により、水溶性ポリマーを生成する反応の概要を式（ＶＩ）に示す。

[化6]



（ＶＩ）

[0057] 式（Ｉ）～（ＶＩ）ではグルコース単位の６位の水酸基の全てに酸性基のナトリウム塩が導入された水溶性ポリマーを示しているが、酸性基が導入され

ない水酸基が残存していてもよい。また、塩により中和されない酸性基が存在してもよい。酸性基の導入位置は、澱粉の部分分解物に存在する水酸基であれば限定されず、１位、２位、３位、４位、６位の水酸基のいずれであってもよい。

[0058] 澱粉の部分分解物とイオン性官能基含有化合物との反応の条件は特に限定されないが、塩基性条件で行うことが好ましい。イオン性官能基含有化合物としてハロアルキル化合物、ハロアルケニル化合物を用いる場合、ハロアルキル化合物、ハロアルケニル化合物に対して、１～１．５当量のアルカリ剤を使用することが好ましい。アルカリ剤としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどが挙げられる。

[0059] 澱粉の部分分解物に導入されたイオン性官能基は、アルカリ剤に由来するナトリウム、カリウム、リチウム、アンモニアなどと塩を形成することが好ましく、このために、アルカリ剤は、ハロアルキル化合物、ハロアルケニル化合物と澱粉の部分分解物との反応と、ハロアルキル化合物、ハロアルケニル化合物の酸性基の中和の両方に必要となる量を使用することが好ましい。例えば、イオン性官能基含有化合物としてクロロ酢酸を用いる場合は、アルカリ剤は、理論的には、クロロ酢酸に対して２当量以上使用することが好ましい。クロロ酢酸ナトリウムを用いる場合は、酸性基は予め中和されているため、アルカリ剤はクロロ酢酸ナトリウムに対して、１当量以上使用することが好ましい。

[0060] イオン性官能基含有化合物の使用量は、水溶性ポリマーについて目的の全酸価（エーテル化度）に応じて、任意に設定できる。通常は、澱粉の部分分解物の水酸基１モルに対して、０．５～５．０当量とすることが好ましく、０．５～２．０当量とすることがより好ましい。クロロ酢酸などのハロアルキル化合物を用いて、水溶液として反応させる場合は、酸性基の導入反応とハロアルキル化合物の加水分解反応が競合するため、ハロアルキル化合物は理論上よりも過剰に必要となる。水溶液反応におけるハロアルキル化合物の使

用量は理論値に対して５当量以下で設定することが好ましい。

[0061] 澱粉の部分分解物とイオン性官能基含有化合物との反応温度は特に限定されないが、０～１２０℃が好ましい。反応時間は特に限定されないが、１～２４時間が好ましい。反応は水中で行ってもよいが、水とメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル等のアルコール類、エチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などとの混合溶媒中で行ってもよいし、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール、エチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などの親水性溶媒中に乾燥させた澱粉部分分解物の粉末を分散して行うこともできる。混合溶媒を用いる場合、水以外の溶媒の占める割合は、混合溶媒中５０体積%以下であることが好ましい。反応装置としては反応釜や押出機等を用いることができる。

[0062] 酸性基含有化合物として、クロロ酢酸などのハロアルキル化合物またはその塩を用いる場合、澱粉の部分分解物との反応温度は特に限定されないが、０～１００℃が好ましい。

[0063] 特に、ハロアルキル化合物としてクロロ酢酸またはその塩を用いる場合は、反応溶液中の水による加水分解を防ぐために、２５～９０℃で行うことが好ましい。反応時間は、原料となるハロアルキル化合物が消費されるまでの時間が好ましく、ハロアルキル化合物の安定性やプロセスの効率化のために１～１２時間がより好ましい。反応は水中で行ってもよいが、水と、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール、エチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などとの混合溶媒中で行ってもよいし、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール、エチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などの親水性溶媒中に乾燥させた澱粉部分分解物の粉末を分散して行うこともできる。混合溶媒を用いる場合、水以外の溶媒の占める割合は、混合溶媒中５０体積%以下であることが好ましい。反応装置としては反

応釜や押出機等を用いることができる。

[0064] また、イオン性官能基含有化合物として酸無水物を用いる場合は、澱粉部分分解物と酸無水物を混合し、加熱するだけで反応が進行するが、反応を促進させるため、触媒として、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムやトリエチルアミン等の３級アミン類、２－メチルイミダゾールなどのイミダゾール類、テトラブチルアンモニウムブロマイドなどの４級アンモニウム塩、テトラブチルホスホニウムブロミドなどのホスホニウム塩を使用しても良い。これら触媒の添加量は、イオン性官能基含有化合物に対して、０．１当量以下が好ましい。これらの触媒は単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0065] 反応時間は、原料となる酸無水物が消費されるまでの時間が好ましく、１～１２時間がより好ましい。反応の終点は、酸価測定やＩＲ測定にて判断することが出来る。反応は水中で行ってもよいが、酸無水物の加水分解や加アルコール分解を防ぐため、反応溶媒は、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドンなどの非プロトン性溶媒が好ましい。混合溶媒を用いる場合、水以外の溶媒の占める割合は、混合溶媒中５０体積％以上であることが好ましい。反応を無溶媒で行う場合は、酸無水物が溶媒の役割を果たすことが出来るため、反応温度は酸無水物の融点以上で行うのが好ましい。反応に溶媒を使用する場合は、反応温度は５０～１００℃が好ましく、７０～９０℃がさらに好ましい。反応装置としては反応釜や押出機等を用いることができる。

[0066] ＜＜水溶性ポリマーの製造方法２＞＞

本発明の水溶性ポリマーの製造方法は、澱粉にイオン性官能基を導入する工程（ｂ１）、および工程（ｂ１）で得られたイオン性官能基を有する澱粉を低分子量化して、該イオン性官能基を有する澱粉の部分分解物を得る工程（ｂ２）を含むことを特徴とする。

[0067] ＜澱粉にイオン性官能基を付加する工程（ｂ１）＞

本工程では、澱粉と、イオン性官能基含有化合物とを反応させる。使用する

澱粉、イオン性官能基、イオン性官能基含有化合物は、澱粉の部分分解物にイオン性官能基を導入する工程（ａ２）に関して前述した通りである。

[0068] 澱粉とイオン性官能基含有化合物との反応の条件は特に限定されないが、イオン性官能基含有化合物としてハロアルキル化合物を用いる場合、ハロアルキル化合物に対して、１～１．５当量のアルカリ剤を使用することが好ましい。澱粉を安定化させるために、ｐＨ１０．５～１２．５が好ましく、ｐＨ１１～１２がより好ましい。ｐＨ調整に用いるアルカリ剤としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどが挙げられる。

[0069] 澱粉に導入されたイオン性官能基は、アルカリ剤に由来するナトリウム、カリウム、リチウム、アンモニアなどと塩を形成することが好ましく、このために、アルカリ剤は、ハロアルキル化合物と澱粉との反応と、ハロアルキル化合物の酸性基の中和の両方に必要となる量を使用することが好ましい。例えば、イオン性官能基含有化合物としてクロロ酢酸を用いる場合は、アルカリ剤は、理論的には、クロロ酢酸に対して２当量以上使用することが好ましい。クロロ酢酸ナトリウムを用いる場合は、酸性基は予め中和されているため、アルカリ剤はクロロ酢酸ナトリウムに対して、１当量以上使用することが好ましい。

[0070] イオン性官能基含有化合物の使用量は、水溶性ポリマーについて目的の全酸価（エーテル化度）に応じて、任意に設定できる。通常は、澱粉の水酸基１モルに対して、０．５～５．０当量とすることが好ましく、０．５～２．０当量とすることがより好ましい。クロロ酢酸などのハロアルキル化合物を用いて、水溶液として反応させる場合は、酸性基の導入反応とハロアルキル化合物の加水分解反応が競合するため、ハロアルキル化合物は理論上よりも過剰に必要となる。水溶液反応におけるハロアルキル化合物の使用量は理論値に対して５当量以下で設定することが好ましい。

[0071] 澱粉とイオン性官能基含有化合物との反応温度は特に限定されないが、０～１２０℃が好ましい。反応時間は特に限定されないが、１～２４時間が好ま

しい。反応は水中で行ってもよいが、水とメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノエチルテール等のアルコール類、エチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などとの混合溶媒中で行ってもよい。混合溶媒を用いる場合、水以外の溶媒の占める割合は、混合溶媒中５０体積%以下であることが好ましい。反応装置としては反応釜や押出機等を用いることができる。

[0072] 酸性基含有化合物として、クロロ酢酸などのハロアルキル化合物を用いる場合、澱粉との反応温度は特に限定されないが、０～１００℃が好ましい。

[0073] 特に、ハロアルキル化合部としてクロロ酢酸またはその塩を用いる場合は、反応溶液中の水による加水分解を防ぐために、２５～６０℃で行うことが好ましい。反応時間は、原料となるハロアルキル化合物が消費されるまでの時間が好ましく、ハロアルキル化合物の安定性やプロセスの効率化のために１～６時間がより好ましい。反応は水中で行ってもよいが、水と、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール、エチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などとの混合溶媒中で行ってもよいし、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール、エチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などの親水性溶媒中に乾燥させた澱粉部分分解物の粉末を分散して行うこともできる。混合溶媒を用いる場合、水以外の溶媒の占める割合は、混合溶媒中５０体積%以下であることが好ましい。反応装置としては反応釜や押出機等を用いることができる。

[0074] ＜イオン性官能基を有する澱粉を低分子量化して、該イオン性官能基を有する澱粉の部分分解物を得る工程（ｂ２）＞

本工程では、工程（ｂ１）で得られたイオン性官能基を有する澱粉を低分子量化させ、粘度を低下させる。低分子量化する方法は特に限定されず、例えば、澱粉に酵素処理、酸処理、物理的破砕等を行う方法が挙げられる。これらの方法については、澱粉を低分子量化して澱粉の部分分解物を得る工程（

ａ１）に関して前述した通りである。

[0075] ＜＜水溶性ポリマーの物性＞＞

本発明で製造される水溶性ポリマーの分子量は特に限定されないが、水系サイズ排除クロマトグラフィー分析によるプルラン換算の重量平均分子量が５０万～５，０００万であることがこのましく、５０万～４，６００万であることがより好ましく、７０万～２，０００万であることがさらに好ましい。前記重量平均分子量が５０万未満では吸水性樹脂の保水性が低下する傾向があり、５，０００万を超えると吸水性樹脂の吸水性能が低下する傾向がある。なお、水系サイズ排除クロマトグラフィー分析によるプルラン換算の重量平均分子量は、水系サイズ排除クロマトグラフィーにおいて分子量が既知のプルランにより作成した分子量と溶出時間の較正曲線に基づいて求めることができる。

[0076] イオン性官能基が酸性基である場合、水溶性ポリマーの全酸価は５０～３５０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましく、７０～３００ｍｇＫＯＨ／ｇであることがより好ましい。全酸価は、中和された酸性基を、中和されていない状態に戻して測定した酸価を意味し、水溶性ポリマーへの全ての酸性基の導入量を示す。全酸価が５０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満、または、３５０ｍｇＫＯＨ／ｇを超えると、水溶性ポリマーを架橋した後の吸水性樹脂において、生理食塩水などの電解質を含む水溶液の吸水性能が低下する傾向がある。

[0077] 水溶性ポリマー上の酸性基を、酸性基を有するハロアルキル化合物と、澱粉またはその部分分解物の水酸基とを反応させて導入した場合、酸性基の導入量はエーテル化度によって表すこともできる。水溶性ポリマーのエーテル化度は、０．１～２．０であることが好ましく、０．２～１．５であることがより好ましい。エーテル化度は、灰化滴定法などにより求めることができる。また、全酸価は酸性基の導入により検出されるものであり、原料となる澱粉または澱粉部分分解物に酸性基が含まれていない場合には、全酸価の測定により検出された酸性基は、エーテル化反応により導入されたものと等しいと考えられる。このため、原料の澱粉または澱粉部分分解物に酸性基が存在

しない場合には、簡易的に上記全酸価の数値から計算により算出してもよい。例えば、酸性基がカルボキシメチル基であり、そのすべてがナトリウム塩として中和されている場合、エーテル化度＝（１６２×全酸価）÷（５６１００－８０×全酸価）で算出できる。なお、この時の全酸価の単位は、ｍｇＫＯＨ／ｇである。

[0078] 水溶性ポリマーのフリー酸価は５～３０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましく、７～２５ｍｇＫＯＨ／ｇであることがより好ましい。フリー酸価は、中和されていない酸性基について測定した酸価を意味する。フリー酸価が５ｍｇＫＯＨ／ｇ未満では吸水性樹脂の強度が不十分となる傾向があり、３０ｍｇＫＯＨ／ｇを超えると吸水性能が低下する傾向がある。

[0079] 水溶性ポリマーの分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は特に限定されないが、５～１１０が好ましく、７～７０がより好ましい。５未満または、１１０を超えると吸水性樹脂の吸水性能が低下する傾向がある。水溶性ポリマーの数平均分子量は水系サイズ排除クロマトグラフィー分析により求められる。

[0080] ＜＜吸水性樹脂の製造方法＞＞

本発明の吸水性樹脂の製造方法は、前記製造方法により水溶性ポリマーを製造する工程（ｃ１）、水溶性ポリマーに導入されたイオン性官能基を中和する工程（ｃ２）、および、水溶性ポリマー同士を架橋させる工程（ｃ３）を含むことを特徴とする。

[0081] ＜水溶性ポリマーに導入されたイオン性官能基を中和する工程（ｃ２）＞

本工程では、澱粉部分分解物に付加されるイオン性官能基の塩を中和する。中和により、塩を形成していたイオン性官能基の一部が遊離のイオン性官能基に変換される。中和はイオン性官能基の塩の一部に対して行うことが好ましい。例えば、上述したイオン性官能基含有化合物としてモノクロロ酢酸を用い、アルカリ剤として水酸化ナトリウムを用いた場合、澱粉部分分解物にカルボキシル基のナトリウム塩が付加される。これに酸を添加することにより、一部のカルボキシル基が遊離のカルボン酸に変換される。

[0082] イオン性官能基が酸性基である場合、中和には酸を使用する。酸は特に限定されないが、酸性基がカルボキシル基である場合、カルボキシル基と同等以下のｐＫａを持つ酸が好ましく、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、酢酸、ギ酸、トリクロロ酢酸などが挙げられる。スルホ基、またはホスホ基の中和には、強酸を使用することが好ましく、塩酸、硫酸などの鉱酸や強酸性イオン交換樹脂などを使用する。中和は、反応釜、押出機等の公知の装置を用いて行うことができる。酸の添加後は、中和反応のために０～５０℃で０．２～１時間、攪拌することが好ましい。中和反応はｐＨ６．８～７．２の条件で行うことが好ましい。

[0083] イオン性官能基が塩基性基である場合、中和にはアルカリ剤を使用する。アルカリ剤は特に限定されないが、塩基性基と同等以上のｐＫａを持つものが好ましく、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、などが挙げられる。中和は、反応釜、押出機等の公知の装置を用いて行うことができる。アルカリ剤の添加後は、中和反応のために０～５０℃で０．２～１時間、攪拌することが好ましい。中和反応はｐＨ６．８～７．２の条件で行うことが好ましい。

[0084] 中和反応では、イオン性官能基含有化合物に由来するハロゲンと、アルカリ剤に由来する金属やアンモニアとの間で塩が形成されることがある。脱塩方法としては、水溶性ポリマーを水に溶解させ水溶液としたものをメタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、アセトニトリル等の親水性溶媒中へ滴下し、水溶性ポリマーを再沈殿させ、ろ過して回収し、その後、ろ過回収した水溶性ポリマーを含水メタノール（含水率７０～９０％程度）中に再度分散させ、攪拌後、水溶性ポリマーの粒子をろ過回収するプロセスにより洗浄する方法が挙げられる。また、脱塩方法として、親水性ポリマーの水溶液を限外ろ過膜を有する濾過器で処理する方法が挙げられる。脱塩時の洗浄液としては、水や、水とメタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、アセトニトリル等の親水性有機溶媒との混合液を使用できる。脱塩は、水溶性ポリマー中の塩濃度が、１％以下となるまで実施することが好ましい。

[0085] ＜水溶性ポリマー同士を架橋させる工程（ｃ３）＞

本工程では、水溶性ポリマー同士を架橋させる。ここで形成される架橋は、吸水性樹脂の内部架橋に該当する。架橋は、架橋剤を用いることなく、例えば水溶性ポリマーを含水条件で加熱乾燥する方法により形成できる。加熱乾燥を開始する時点での水溶性ポリマーは、水溶液であっても良いし、水分が１重量％以上である含水溶媒を含んだウェット粉末であっても良い。含水溶媒を含んだウェット粉末を乾燥させる場合、その乾燥開始時のウェット粉末のウェット率は、１～８５重量％が好ましく、２０～８０重量％がより好ましく、５５～７５重量％がさらに好ましい。なお、ここでいうウェット率とは、水と親水性溶媒との合計量の、ウェット粉末中の割合のことである。加熱時の温度は５０～１５０℃が好ましく、６０～１３０℃がより好ましい。乾燥方法は特に限定されず、ドラムドライヤー、スプレードライヤー、ナウターミキサー等を用いて行うことができる。

[0086] 架橋は、工程（ｃ１）で水溶性ポリマーに導入されたイオン性官能基を介して形成されることが好ましい。架橋構造として、例えばイオン性官能基同士でのイオン結合、金属イオンを介した配位結合が挙げられ、イオン性官能基がカルボキシル基を有する酸性基である場合は、カルボキシル基の二量体化などの水素結合などが挙げられる。得られる吸水性樹脂の分解を容易にするため、架橋は共有結合によるものではないことが好ましい。共有結合による架橋として、エステル結合、エーテル結合、炭素－炭素単結合（Ｃ－Ｃ結合）、炭素－炭素二重結合（Ｃ＝Ｃ結合）などが挙げられる。

[0087] 架橋させる際には、水に加えて、水以外の溶媒を併用してもよい。水以外の溶媒としては、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノールおよびイソプロパノールなどの低級脂肪族アルコール類；アセトンなどのケトン類；ジオキサン、テトラヒドロフランおよびメトキシ（ポリ）エチレングリコールなどのエーテル類；ε－カプロラクタムおよびＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミドなどのアミド類が挙げられる。全溶媒中、水以外の溶媒の占める割合は溶媒の沸点により調整することが好ましく、溶媒の沸点が１００℃以下の場合は７

０体積％以上、１００℃より高い場合は３０体積％以下であることが好ましい。

[0088] 架橋構造は、前述したように架橋剤を用いずに形成できるが、架橋剤を用いてもよい。架橋剤としては、エポキシ化合物、多価アルコール化合物、多価アミン化合物、ポリイソシアネート化合物、アルキレンカーボネート化合物、ハロエポキシ化合物、ハロヒドリン化合物、多価オキサゾリン化合物、カルボジイミド化合物、シランカップリング剤、多価金属化合物等を挙げることができる。

[0089] 上記エポキシ化合物としては、例えば、コハク酸グリシジルエステル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリシドール等が挙げられる。

[0090] 上記多価アルコール化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、１，３－プロパンジオール、ジプロピレングリコール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、２－ブテン－１，４－ジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，２－シクロヘキサンジメタノール、１，２－シクロヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン－オキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等を挙げることができる。

[0091] 上記多価アミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエ

チレンヘキサミン、ポリエチレンイミン、これら多価アミン化合物の無機塩又は有機塩（アジチニウム塩等）、キチン等のアミノ基を有する多糖類等を挙げることができる。

[0092] 上記ポリイソシアネート化合物としては、例えば、２，４－トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等を、上記多価オキサゾリン化合物としては、例えば、１，２－エチレンビスオキサゾリン等を挙げることができる。

[0093] 上記アルキレンカーボネート化合物としては、例えば、１，３－ジオキソラン－２－オン、４－メチル－１，３－ジオキソラン－２－オン、４，５－ジメチル－１，３－ジオキソラン－２－オン、４，４－ジメチル－１，３－ジオキソラン－２－オン、４－エチル－１，３－ジオキソラン－２－オン、４－ヒドロキシメチル－１，３－ジオキソラン－２－オン、１，３－ジオキサン－２－オン、４－メチル－１，３－ジオキサン－２－オン、４，６－ジメチル－１，３－ジオキサン－２－オン等を挙げることができる。

[0094] 上記ハロエポキシ化合物としては、例えば、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン、α－メチルエピクロロヒドリンやその多価アミン付加物（例、ハーキュレス社製カイメン（登録商標））等を挙げることができる。

[0095] また、その他公知の架橋剤として、水系のカルボジイミド化合物（例、日清紡ケミカル株式会社製カルボジライト）、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤や、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ジルコニウム等の水酸化物や塩化物等の多価金属化合物等も用いることができる。

[0096] 架橋により得られた吸水性樹脂の、水及び／又は親水性溶媒の含有率は、吸水性樹脂に加熱や乾燥等の処理を行うことにより調整できる。吸水性樹脂中の、水及び／又は親水性溶媒の含有率は０．１～２０％であることが好ましく、１～１９％であることがより好ましい。０．１％未満では吸水速度が低下する傾向があり、２０％を超えると吸水時に吸水性樹脂粒子が凝集しやすい（ダマになりやすい）傾向がある。親水性溶媒としては、メタノール、エ

タノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、アセトン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。

[0097] 吸水性樹脂の製造時には、工程（ｃ３）の架橋に加えて、表面架橋を行ってもよい。表面架橋により、吸水性樹脂の強度を向上できる。表面架橋に用いる架橋剤は、工程（ｃ３）の架橋について前述した架橋剤と同じものが使用可能である。これらの中でも、エポキシ化合物が好ましく、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、コハク酸グリシジルエステルがより好ましい。

[0098] 表面架橋は、表面架橋剤を吸水性樹脂に噴霧した後、円筒型混合機、Ｖ字型混合機、リボン型混合機、スクリュー型混合機、双腕型混合機、粉砕型ニーダー等を用いて公知の方法で混合した後、架橋させることにより形成できる。噴霧、混合時には、必要に応じて界面活性剤を添加することができる。

[0099] 製造された吸水性樹脂は、不純物や副生成物を除去するために、脱塩や洗浄などの処理を行ってもよい。脱塩は、逆浸透膜を有する濾過器などを用いて行うことができる。洗浄液としては、水や、水とメタノール、エタノール、プロパノール等の親水性有機溶媒との混合液を使用できる。

[0100] ＜＜吸水性樹脂＞＞

上述した方法により製造される吸水性樹脂の無加圧下の吸水倍率は、吸水性樹脂に荷重をかけないときの生理食塩水またはイオン交換水の吸収性を、実施例に記載の方法で測定して求められる。吸水性樹脂は、固形物の状態で、イオン交換水の無加圧下吸水倍率が１００～４００ｇ／ｇであることが好ましく、１２０～３５０ｇ／ｇであることがより好ましい。また、生理食塩水の無加圧下吸水倍率が２０～７０ｇ／ｇであることが好ましく、３０～６５ｇ／ｇであることがより好ましい。

[0101] 吸水性樹脂の、イオン交換水の無加圧下吸水倍率（Ａ）と生理食塩水の無加圧下吸収倍率（Ｂ）の比（Ａ／Ｂ）は、７以下であることが好ましく、５以

下であることがより好ましい。

[0102] 吸水性樹脂の保水率は、吸水性樹脂に１５０Ｇの荷重をかけたときの生理食塩水またはイオン交換水の吸収性を、実施例に記載の方法で測定して求められる。吸水性樹脂は、固形物の状態で、イオン交換水の保水率が８０～３００ｇ／ｇであることが好ましく、１００～３００ｇ／ｇであることがより好ましい。また、生理食塩水の保水率が７～６０ｇ／ｇであることが好ましく、１０～６０ｇ／ｇであることがより好ましく、２０～６０ｇ／ｇであることがさらに好ましい。

[0103] 吸水性樹脂は、任意で、前述した水溶性ポリマー以外の構成単位を含んでいてもよい。水溶性ポリマー以外の構成単位としては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋物、自己架橋型ポリアクリル酸部分中和物、でんぷん－アクリル酸グラフト重合体などのポリアクリル酸（塩）が挙げられる。アクリル酸の塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。水溶性ポリマー以外の構成単位としては、この他に、メタクリル酸、マレイン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、２－（メタ）アクリロイルエタンスルホン酸、２－（メタ）アクリロイルプロパンスルホン酸などのアニオン性不飽和単量体およびその塩；アクリルアミド、メタアクリルアミド、Ｎ－エチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ｎ－プロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ビニルピリジン、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－アクリロイルピペリジン、Ｎ－アクリロイルピロリジンなどのノニオン性の親水基含有不飽和単量体；Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、お

よびこれらの四級塩のようなカチオン性不飽和単量体、直鎖状セルロース、ポリ（γ－グルタミン酸）などが挙げられる。

[0104] 吸水性樹脂が水溶性ポリマー以外の構成単位を含む場合、その含有量は、主成分として用いる水溶性ポリマーとの合計量に対して９０重量％以下が好ましく、５０重量％以下がより好ましく、２０重量％以下がさらに好ましい。

[0105] 吸水性樹脂は、種々の機能を付与する目的で、消毒剤、消臭剤、抗菌剤、香料、各種の無機粉末、発泡剤、顔料、染料、親水性短繊維、肥料、酸化剤、還元剤、水、及び塩類等の他の添加剤を含有していても良い。これらの添加量は当業者により適切に選択される。

[0106] ＜＜吸水性樹脂の分解方法＞＞

本発明の吸水性樹脂の分解方法は、前記製造方法により得られる吸水性樹脂をアルカリ処理する工程を含むことを特徴とする。アルカリ処理する工程では、吸水性樹脂を、好ましくはｐＨ９以上、より好ましくはｐＨ１０以上の条件に置く。アルカリ処理により、吸水性樹脂の架橋構造やグルコシド結合が開裂して水溶性ポリマーに分解され、廃棄時の環境負荷を低減できる。

[0107] アルカリ処理に用いるアルカリ剤は特に限定されないが、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどが挙げられる。アルカリ処理時の温度は特に限定されないが、例えば５～５０℃の条件で行うことができる。

[0108] ＜＜吸水性樹脂を含む物品＞＞

前述した吸水性樹脂により、様々な物品を製造することができる。物品としては、紙おむつ、生理用品、失禁用パッド、携帯用トイレ、汚物処理袋、動物用屎尿処理剤、医療用手当材、手術用シート、歯科用廃液処理剤、医療廃血液凝固剤、創傷被覆材、保湿剤などの衛生用品や医療用品、土壌保水剤、育苗シート、種子コーティング、肥料の徐放剤、農薬・肥料の崩壊助剤、砂漠緑化資材、農業用フィルム、鮮度保持剤などの農業・園芸用品、土壌改質剤、汚泥固化剤、止水材などの土木用材料のほか、保冷剤、増粘剤、消臭剤、食品用ドリップ吸収剤、ペットシート、使い捨てカイロ、電池用ゲル化剤

、結露防止シート、パッキング剤、人工雪などの物品が挙げられる。衛生用品の例として、バックシート、吸収体、及びトップシートがこの順に積層された積層体が挙げられる。前記吸収体は本発明の吸水性樹脂を含み、必要に応じて、さらに吸水紙やパルプを含んでいてもよい。物品の具体的な製造方法は特に限定されず、各物品について周知の方法により製造できる。

[0109] これらの物品は、前述した吸水性樹脂を含むため、分解しやすいという特徴を持つ。吸水性樹脂は、前述したアルカリ処理条件により分解することができ、廃棄時の環境負荷を低減できる。

実施例

[0110] 以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。以下、「部」又は「%」は特記ない限り、それぞれ「重量部」又は「重量%」を意味する。

[0111] （１）使用材料

（１－１）澱粉原料

コーンスターチ

タピオカ

ワキシーコーン

馬鈴薯

[0112] （１－２）加水分解酵素

α－アミラーゼ（ナガセケムテックス（株）製スピターゼ（登録商標）ＨＫ／Ｒ）、１２，２００単位／ｇ

ブランチングエンザイム（Ｎｏｖｏｚｙｍｅ製Ｂｒａｎｃｈｚｙｍｅ（登録商標））、２５，０００単位／ｇ

アミロマルターゼ：Ｔｈｅｒｍｕｓ　ｔｈｅｒｍｏｐｈｉｌｕｓを好気的に培養し、回収した菌体の破砕抽出液を遠心分離し、その上清を粗酵素液として用いた。粗酵素液を常法通りカラムクロマトグラフィーに供して、電気泳動的に単一にまで精製した標品を精製酵素液として用いた。

[0113] なお、アミロマルターゼの活性は、以下の方法で行った。１０ｗ／ｖ%マル

トトリオース、５０ｍＭ酢酸ナトリウム緩衝液（ｐＨ６．０）、および酵素を含む反応液１を、６０℃で２０分間インキュベートした。その後、１００℃で１０分間加熱して反応を停止した。グルコースオキシダーゼ法により反応液中のグルコース量を測定した。アミロマルターゼの単位量は、１分間に１μｍｏｌのグルコースを生成するアミロマルターゼ活性を１単位とした。

[0114] （２）澱粉部分分解物の製造（製造例１～１７および製造例５４）

以下の方法で、澱粉部分分解物を製造した。なお、得られた澱粉部分分解物の重量平均分子量は、水系サイズ排除クロマトグラフィーにおいて、分子量が既知のプルランにより作成した分子量と溶出時間の較正曲線に基づいて求めた。

[0115] 製造例１：コーンスターチ由来の澱粉部分分解物

コーンスターチを濃度１５％（ｗ／ｗ）となるように２０ｍＭ酢酸緩衝液（ｐＨ６．０）に懸濁して澱粉乳を調製した。この澱粉乳に、アミロマルターゼ粗酵素液を澱粉固形物１グラム当たり０．８単位、およびブランチングエンザイムを澱粉固形物１グラム当たり２０単位になるように添加し、室温で３０分間撹拌した後、撹拌下８０℃で６時間保持して反応させ、液化澱粉を調製した。得られた澱粉部分分解物の重量平均分子量は８１．０万であった。

[0116] 製造例２：コーンスターチ由来の澱粉部分分解物

コーンスターチを濃度１５％（ｗ／ｗ）となるように２０ｍＭ酢酸緩衝液（ｐＨ６．０）に懸濁して澱粉乳を調製した。この澱粉乳に、アミロマルターゼ粗酵素液を澱粉固形物１グラム当たり１．６単位になるように添加し、室温で３０分間撹拌した後、撹拌下９０℃で３時間、さらに８０℃で１７時間保持して反応させ、液化澱粉を調製した。得られた澱粉部分分解物の重量平均分子量は６６．３万であった。

[0117] 製造例３：コーンスターチ由来の澱粉部分分解物

コーンスターチを濃度１５％（ｗ／ｗ）となるように２０ｍＭ酢酸緩衝液（ｐＨ６．０）に懸濁して澱粉乳を調製した。この澱粉乳に、アミロマルター

ゼ精製酵素液を澱粉固形物１グラム当たり１．６単位になるように添加し、室温で３０分間撹拌した後、撹拌下８０℃で８時間保持して反応させ、液化澱粉を調製した。得られた澱粉部分分解物の重量平均分子量は７２．０万であった。

[0118] 製造例４：コーンスターチ由来の澱粉部分分解物

コーンスターチを濃度１５％（ｗ／ｗ）となるように２０ｍＭ酢酸緩衝液（ｐＨ６．０）に懸濁して澱粉乳を調製した。この澱粉乳に、アミロマルターゼ精製酵素液を澱粉固形物１グラム当たり０．６単位、およびα－アミラーゼを澱粉固形物１グラム当たり０．０３単位になるように添加し、室温で３０分間撹拌した後、撹拌下９０℃で４．５時間、さらに１００℃で１．５時間保持して反応させ、液化澱粉を調製した。得られた澱粉部分分解物の重量平均分子量は１４６万であった。

[0119] 製造例５：タピオカ澱粉由来の澱粉部分分解物

タピオカ澱粉を濃度１５％（ｗ／ｗ）となるように２０ｍＭ酢酸緩衝液（ｐＨ６．０）に懸濁して澱粉乳を調製した。この澱粉乳に、アミロマルターゼ粗酵素液を澱粉固形物１グラム当たり１．６単位になるように添加し、室温で３０分間撹拌した後、撹拌下８０℃で２０時間保持して反応させ、液化澱粉を調製した。得られた澱粉部分分解物の重量平均分子量は２０万であった。

[0120] 製造例６：タピオカ澱粉由来の澱粉部分分解物

タピオカ澱粉を濃度１５％（ｗ／ｗ）となるように２０ｍＭ酢酸緩衝液（ｐＨ６．０）に懸濁して澱粉乳を調製した。この澱粉乳に、アミロマルターゼ粗酵素液を澱粉固形物１グラム当たり０．４単位になるように添加し、室温で３０分間撹拌した後、撹拌下８０℃で９時間保持して反応させ、液化澱粉を調製した。得られた澱粉部分分解物の重量平均分子量は１１８万であった。

[0121] 製造例７：タピオカ澱粉由来の澱粉部分分解物

タピオカ澱粉を濃度１５％（ｗ／ｗ）となるように２０ｍＭ酢酸緩衝液（ｐ

Ｈ６．０）に懸濁して澱粉乳を調製した。この澱粉乳に、アミロマルターゼ精製酵素液を澱粉固形物１グラム当たり０．４単位になるように添加し、室温で３０分間攪拌した後、攪拌下８０℃で３時間保持して反応させ、液化澱粉を調製した。得られた澱粉部分分解物の重量平均分子量は１９６万であった。

[0122] 製造例８：ワキシーコーンスターチ由来の澱粉部分分解物

ワキシーコーンスターチを水道水に懸濁し、これに最終濃度１ｍＭとなるように塩化カルシウムを加え、ｐＨ６．０に調整して濃度約１５質量％の澱粉乳を調製した。この澱粉乳にα－アミラーゼを澱粉固形物１グラム当たり０．７８単位になるように添加し、３０分間攪拌した後、連続液化装置に流速１Ｌ／分で通液した。澱粉乳を連続液化装置にて１００℃で２５分間、次いで、１４０℃で５分間加熱して液化澱粉を調製した。得られた澱粉部分分解物の重量平均分子量は６１万であった。

[0123] 製造例９：ワキシーコーンスターチ由来の澱粉部分分解物

製造例８と同じ方法で酵素添加量を０．３６Ｕに変更して調製した。得られた澱粉部分分解物の重量平均分子量は１３３万であった。

[0124] 製造例１０：馬鈴薯澱粉由来の澱粉部分分解物

馬鈴薯澱粉を濃度１５％（ｗ／ｗ）となるように２０ｍＭ酢酸緩衝液（ｐＨ６．０）に懸濁して澱粉乳を調製した。この澱粉乳に、アミロマルターゼ精製酵素液を澱粉固形物１グラム当たり０．８単位になるように添加し、室温で３０分間攪拌した後、攪拌下８０℃で４時間保持して反応させ、液化澱粉を調製した。得られた澱粉部分分解物の重量平均分子量は１５３万であった。

[0125] 製造例１１：コーンスターチ由来の澱粉部分分解物

コーンスターチを濃度１５％（ｗ／ｗ）となるように２０ｍＭ酢酸緩衝液（ｐＨ６．０）に懸濁して澱粉乳を調製した。この澱粉乳に、アミロマルターゼ精製酵素液を澱粉固形物１グラム当たり０．６単位、およびα－アミラーゼを澱粉固形物１グラム当たり０．０３単位になるように添加し、室温で３

０分間攪拌した後、攪拌下９０℃で４．５時間、さらに１００℃で１．５時間保持して反応させ、液化澱粉を調製した。得られた澱粉部分分解物の重量平均分子量は１４６万であった。

[0126] 製造例１２：コーンスターチ由来の澱粉部分分解物

コーンスターチを濃度１５％（ｗ／ｗ）となるように２０ｍＭ酢酸緩衝液（ｐＨ６．０）に懸濁して澱粉乳を調製した。この澱粉乳に、アミロマルターゼ精製酵素液を澱粉固形物１グラム当たり０．６単位およびα－アミラーゼを澱粉固形物１グラム当たり０．０３単位になるように添加し、室温で３０分間攪拌した後、攪拌下８０℃で６時間保持して反応させ、液化澱粉を調製した。得られた澱粉部分分解物の重量平均分子量は１０４万であった。

[0127] 製造例１３：タピオカ澱粉由来の澱粉部分分解物

タピオカ澱粉を濃度１５％（ｗ／ｗ）となるように２０ｍＭ酢酸緩衝液（ｐＨ６．０）に懸濁して澱粉乳を調製した。この澱粉乳に、アミロマルターゼ精製酵素液を澱粉固形物１グラム当たり１．６単位になるように添加し、室温で３０分間攪拌した後、攪拌下８０℃で２０時間保持して反応させ、液化澱粉を調製した。得られた澱粉部分分解物の重量平均分子量は１９万であった。

[0128] 製造例１４：コーンスターチ由来の澱粉部分分解物

コーンスターチを濃度１５％（ｗ／ｗ）となるように２０ｍＭ酢酸緩衝液（ｐＨ６．０）に懸濁して澱粉乳を調製した。この澱粉乳に、アミロマルターゼ精製酵素液を澱粉固形物１グラム当たり８．０単位になるように添加し、室温で３０分間攪拌した後、攪拌下９０℃で３．０時間、さらに８０℃で２１時間保持して反応させ、液化澱粉を調製した。得られた澱粉部分分解物の重量平均分子量は２７万であった。

[0129] （製造例１５）コーンスターチ由来の澱粉部分分解物

コーンスターチを濃度３０％（ｗ／ｗ）となるように市水に懸濁後、１Ｎ水酸化ナトリウムを添加することでｐＨ６．０に調整し澱粉乳を得た。この澱粉乳に、アミロマルターゼ粗酵素液を澱粉固形物１グラム当たり０．２単位

になるように添加し、室温で３０分間攪拌した後、攪拌下８０℃で６時間反応させ、液化澱粉を調製した。得られた澱粉部分分解物の重量平均分子量は６０７万、分散度は３５．４であった。

[0130] （製造例１６）

コーンスターチを濃度３０％（ｗ／ｗ）となるように市水に懸濁後、１Ｎ水酸化ナトリウムを添加することでｐＨ６．０に調整し澱粉乳を得た。この澱粉乳にアミロマルターゼ粗酵素液を澱粉固形物１グラム当たり０．１５単位、およびα－アミラーゼを澱粉固形物１グラム当たり０．０４単位になるように添加し、室温で３０分間攪拌した後、攪拌下８０℃で６時間反応させ、液化澱粉を調製した。得られた澱粉部分分解物の重量平均分子量は１３４万、分散度は１０．６であった。得られた澱粉部分分解物の水溶液を８０℃で、真空乾燥させ、得られた乾燥物を粉砕し、１ｍｍパスの乾燥粉末品を回収した。乾燥粉末品の水分は２．７％であった。

[0131] （製造例１７）

コーンスターチを濃度１５％（ｗ／ｗ）となるように市水に懸濁後、１Ｎ水酸化ナトリウムを添加することでｐＨ６．０に調整し澱粉乳を得た。この澱粉乳に、α－アミラーゼを澱粉固形物１グラム当たり０．５単位になるように添加し、室温で３０分間攪拌した後、攪拌下１００℃で２０分間反応させ、液化澱粉を調製した。得られた澱粉部分分解物の重量平均分子量は１３７万、分散度は６５．６であった。

[0132] （製造例５４）

コーンスターチを濃度３０％（ｗ／ｗ）となるように市水に懸濁後、１Ｎ水酸化ナトリウムを添加することでｐＨ６．０に調整し澱粉乳を得た。この澱粉乳にアミロマルターゼ粗酵素液を澱粉固形物１グラム当たり０．２単位になるように添加し、室温で３０分間攪拌した後、攪拌下８０℃で６時間反応させ、液化澱粉を調製した。得られた澱粉部分分解物の重量平均分子量は１９１万、分散度は１０．１であった。

[0133] （３）水溶性ポリマーの製造（製造例１８～３４および製造例５５）

（３－１）製造例１８

製造例１で製造した澱粉部分分解物の１５重量％水溶液１２５ｇ（澱粉部分分解物の水酸基０．３５ｍｏｌ）を撹拌機、温度計、冷却管を備えた５００ｍｌのセパラブルフラスコに仕込んだ。次に、４８．８％の水酸化ナトリウム水溶液４２．７ｇ（０．５２ｍｏｌ、澱粉部分分解物の水酸基に対して１．５当量）を仕込み、６０℃以下で溶液が完全に均一となるまで攪拌した。溶液が均一となったことを確認後、モノクロロ酢酸ナトリウム６０．７ｇ（０．５２ｍｏｌ、澱粉部分分解物の水酸基に対して１．５当量）をイオン交換水７８．４ｇに溶解した水溶液を５０～６０℃で３０分かけて滴下仕込みした。モノクロロ酢酸ナトリウム水溶液を仕込み後、温度を８０～８５℃に調節し、１時間攪拌した。反応の終点は、反応液をサンプリングし、０．０１Ｎ硝酸銀溶液を用いて、反応液中の塩素イオン含量を、電位差滴定にて測定し、すべてのモノクロロ酢酸ナトリウムが反応した際の塩素イオン含量の計算値６．０％の９８％以上に到達していることを条件とした。本製造例では塩素含有量は６．２％であった。

[0134] 反応終了後、反応液をイオン交換水２８ｇで希釈した。希釈した反応液を室温まで冷却し、１Ｌのメタノール中に約３０分かけて添加し、水溶性ポリマーを析出、再沈殿させた。すべての反応液を添加した後、３０分攪拌を行い、メタノール中に分散している水溶性ポリマーを減圧濾過にて固液分離した。

[0135] 続いて、水溶性ポリマー中に含まれる塩化ナトリウムを除去するために、回収した水溶性ポリマーをメタノール／水が８０／２０（体積比）の含水メタノール０．７Ｌ中に再分散させ、室温で３０分攪拌、洗浄後、減圧濾過で固液分離し、水溶性ポリマーを再度回収した。回収した水溶性ポリマーの塩素含有量を０．０１Ｎ硝酸銀溶液を用いた電位差滴定で測定し、塩素含有量が１％未満となるまで、洗浄のプロセスを繰り返した。得られた水溶性ポリマーの全酸価は１８２ｍｇＫＯＨ／ｇ、全酸価から算出したエーテル化度は０．７１であった。

[0136] （３－２）製造例１９～３２

表１に記載した原料と仕込み量に変更した以外は、製造例１８と同様に反応を行い、水溶性ポリマーを得た。

[0137]

[表1]

水溶性ポリマー		製造例18	製造例19	製造例20	製造例21	製造例22	製造例23	製造例24	製造例25	製造例26	製造例27	製造例28	製造例29	製造例30	製造例31	製造例32
澱粉部分加水分解物1		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例7	製造例8	製造例8	製造例9	製造例10	製造例11	製造例12	製造例15
	水溶液濃度(%)	15	15	15	15	15	15	15	15	25	25	25	15	15	15	30
	水溶液量(g)	125.0	115.0	125.0	125.0	100.0	96.4	125.0	114.8	82.5	95.2	93.7	115.0	112.5	77	66.3
澱粉部分加水分解物2		-	-	-	-	-	-	-	製造例13	-	-	-	-	製造例14	-	-
	水溶液濃度(%)	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	15	-	-
	水溶液量(g)	-	-	-	-	-	-	-	12.8	-	-	-	-	12.5	-	-
アルカリ剤	48.8% NaOH 水溶液 （g）	42.7	27.5	42.7	42.7	23.9	32.9	42.7	43.6	5.5	47.4	53.4	27.5	29.9	-	23.4
	48% KOH水溶液（g）	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	75	-
イオン性官能基含有化合物を含む水溶液	モノクロ酢酸Na（g）	60.7	44.7	60.7	60.7	38.9	46.8	60.7	61.9	8.9	77.0	75.8	44.7	48.5	-	-
	モノクロ酢酸（g）	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30.3	13.0
	イオン性官能基含有化合物を溶解するための水(g)	78.4	63.9	78.4	78.4	55.6	59.7	78.4	79.9	10.4	150.0	150.0	63.9	69.4	40.4	3.3
反応液希釈水（g）		28	0	150	150	0	25	28	125	73	0	0	0	80	77	200
再沈殿用メタノール（L）		1.0	0.8	1.5	1.5	0.7	0.8	1.0	1.4	0.6	1.0	1.0	0.8	1.2	1.0	1.0
洗浄用含水メタノール（L）		0.7	0.6	0.7	1.3	0.5	0.5	0.7	0.8	0.3	0.5	0.5	0.7	0.7	0.7	0.5

[0138] （製造例３３）

製造例１６で製造した澱粉部分分解物の粉末２０．０ｇ（澱粉部分分解物の水酸基０．３６ｍｏｌ）とジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）１１０ｇを、撹拌機、温度計、冷却管を備えた３００ｍｌのセパラブルフラスコに仕込み、溶解させた。次に、無水マレイン酸１０．６ｇ（０．１１ｍｏｌ、澱粉部分分解物の水酸基に対して０．３０当量）を仕込み、９０～９５℃で３時間撹拌、反応させた。撹拌終了後の反応液をサンプリングし、０．１Ｎ　ＮａＯＨにて中和滴定を行ったところ、反応液の酸価は７０ｍｇＫＯＨ／ｇであった（理論終点酸価４３ｍｇＫＯＨ／ｇ）。

[0139] 反応終了後、反応液を２．５Ｌのアセトン中に約３０分かけて添加し、水溶性ポリマーを析出、再沈殿させた。すべての反応液を添加した後、３０分撹拌を行い、アセトン中に分散している水溶性ポリマーを減圧濾過にて固液分離し、回収した。

[0140] 続いて、水溶性ポリマー中に含まれる未反応の無水マレイン酸、加水分解により生成したマレイン酸を除去するために、回収した水溶性ポリマーをアセトン５００ｍＬ中に再分散させ、室温で３０分撹拌、洗浄後、減圧濾過で固液分離し、水溶性ポリマーを再度回収した。得られた水溶性ポリマーの全酸価は９０ｍｇＫＯＨ／ｇであった。得られた水溶性ポリマーの重量平均分子量は３．１×10^{6}、分散度は３９．６であった。

[0141] （製造例３４）

製造例１７で製造した澱粉部分分解物の粉末２７．２ｇ（澱粉部分分解物の水酸基０．４７ｍｏｌ）とジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）５８．１ｇを、撹拌機、温度計、冷却管を備えた３００ｍｌのセパラブルフラスコに仕込み、溶解させた。次に、無水コハク酸１４．２ｇ（０．１４ｍｏｌ、澱粉部分分解物の水酸基に対して０．３０当量）を仕込み、７０～７５℃で１時間撹拌、反応させた。撹拌終了後の反応液をサンプリングし、０．１Ｎ　ＮａＯＨにて中和滴定を行ったところ、反応液の酸価は８５ｍｇＫＯＨ／ｇであった（理論終点酸価８０．１ｍｇＫＯＨ／ｇ）。

[0142] 反応終了後、反応溶液にイオン交換水１２５ｇを加え希釈した。さらに、４８％ＮａＯＨ水溶液１０．８ｇ（０．１３ｍｏｌ）を加えて、無水コハク酸との反応により導入されたカルボン酸の理論量の９３％を中和し、ナトリウム塩とした。続いて、得られた溶液を７５０ｍｌのメタノール中に約３０分かけて添加し、水溶性ポリマーを析出、再沈殿させた。すべての反応液を添加した後、３０分攪拌を行い、メタノール中に分散している水溶性ポリマーを減圧濾過にて固液分離し、回収した。

[0143] 続いて、水溶性ポリマー中に含まれる未反応の無水コハク酸、加水分解により生成したコハク酸を除去するために、回収した水溶性ポリマーをメタノール５００ｍＬ中に再分散させ、室温で３０分攪拌、洗浄後、減圧濾過で固液分離し、水溶性ポリマーを再度回収した。得られた水溶性ポリマーの全酸価およびフリー酸価を測定したところ、全酸価が１３８ｍｇＫＯＨ／ｇ、フリー酸価が３７ｍｇＫＯＨ／ｇの部分中和されたものであることが確認された。得られた水溶性ポリマーの重量平均分子量は３．７×10^6、分散度は１３．８であった。

[0144] [表2]

水溶性ポリマー		製造例33	製造例34
澱粉部分加水分解物１		製造例16	製造例17
	粉末重量(g)	20	27.2
DMSO(g)		110	58.1
酸無水物(g)	無水コハク酸	–	14.2
	無水マレイン酸	10.6	–
反応温度（℃）		90~95	70~75
反応液希釈水（ｇ）		–	125
48% NaOH水溶液(g)		–	10.8
再沈殿用溶媒(L)	メタノール	–	0.75
	アセトン	2.5	–
洗浄用溶媒(L)	メタノール	–	0.5
	アセトン	0.5	–
水溶性ポリマーの物性	Mw(×10^6)	3.1	3.7
	Mw/Mn	39.6	13.8
	全酸価 (mgKOH/g)	90	138
	フリー酸価(mgKOH/g)	–	37

[0145] （製造例５５）

製造例５４で製造した澱粉部分分解物の３０重量％水溶液２００ｇ（澱粉部

分分解物の水酸基１．１１ｍｏｌ）を、撹拌機、温度計、冷却管を備えた５００ｍｌのセパラブルフラスコに仕込んだ。次に、４８．８％の水酸化ナトリウム水溶液７９．４ｇ（０．９６ｍｏｌ、澱粉部分分解物の水酸基に対して０．８６当量）を仕込み、６０℃以下で溶液が完全に均一となるまで撹拌した。溶液が均一となったことを確認後、６－ブロモヘキサン酸８９．９ｇ（０．４６ｍｏｌ、澱粉部分分解物の水酸基に対して０．４当量）の結晶を５０～６０℃で３０分かけて少しずつ仕込んだ。６－ブロモヘキサン酸の仕込み後、温度を４５～５０℃に調節し、１０時間撹拌した。反応の終点は、反応液をサンプリングし、０．０１Ｎ硝酸銀溶液を用いて、反応液中の臭化物イオン含量を、電位差滴定にて測定し、すべての６－ブロモヘキサン酸が反応した際の臭化物イオン含量の計算値９．８％の９８％以上に到達していることを条件とした。本製造例では臭素含有量は１０．１％であった。

[0146] 反応終了後、反応液をイオン交換水２５０ｇで希釈した。希釈した反応液を室温まで冷却し、１．６Ｌのエタノール中に約３０分かけて添加し、水溶性ポリマーを析出、再沈殿させた。すべての反応液を添加した後、３０分撹拌を行い、エタノール中に分散している水溶性ポリマーを減圧濾過にて固液分離した。

[0147] 続いて、水溶性ポリマー中に含まれる臭化ナトリウムを除去するために、回収した水溶性ポリマーをエタノール／水が９０／１０（体積比）の含水エタノール０．５Ｌ中に再分散させ、室温で３０分撹拌、洗浄後、減圧濾過で固液分離し、水溶性ポリマーを再度回収した。回収した水溶性ポリマーの臭素含有量を０．０１Ｎ硝酸銀溶液を用いた電位差滴定で測定し、臭化物イオン含有量が１％未満となるまで、洗浄のプロセスを繰り返した。得られた水溶性ポリマーの全酸価は１４５ｍｇＫＯＨ／ｇ、全酸価から算出したエーテル化度は０．６４であった。

[0148] （４）吸水性樹脂の製造（製造例３５～５１）

製造例１８で得られた水溶性ポリマー（含水メタノールのウェット品、ウェット率６５％）３５ｇを３００ｍｌのビーカーに投入し、更にメタノール／

水＝８０／２０（体積比）の含水メタノール１００ｍｌを加え、水溶性ポリマーを分散させた。これに、マグネティックスターラーで攪拌しながら、１Ｎ塩酸３．７ｍｌをメスピペットで徐々に添加した。塩酸を添加した後、１５分間攪拌し、減圧吸引ろ過を行い、部分的にフリー酸に中和された水溶性ポリマーを回収した。回収した水溶性ポリマーは、含水アルコールを含んだウェット結晶であった。当該ウェット結晶をシャーレに移し、７０℃に設定した送風乾燥機に投入し、１２時間乾燥して、架橋処理を行った。乾燥中、初期にメタノールが揮発し、一旦水溶性ポリマーは水に溶けて水飴状となるため、乾燥終了後はスポンジ状の一塊の固体になる。当該スポンジ状固体を乳鉢で粉砕し、目開き１５０μｍと８５０μｍの篩を使用して篩掛けを行い、粒径１５０～８５０μｍの粒子を回収した。

[0149] 製造例３６～５１の吸水性樹脂は、表３に記載した原料と仕込み量に変更した以外は、製造例３５と同等の操作を行い、吸水性樹脂を得た。

[0150]

[表3]

吸水性樹脂	製造例35	製造例36	製造例37	製造例38	製造例39	製造例40	製造例41	製造例42	製造例43	製造例44	製造例45	製造例46	製造例47	製造例48	製造例49	製造例50	製造例51
水溶性ポリマー	製造例18	製造例19	製造例20	製造例21	製造例21	製造例22	製造例23	製造例24	製造例24	製造例25	製造例26	製造例27	製造例28	製造例29	製造例30	製造例31	製造例32
重量(g)	35	45	50	27	25	45	45	35	35	25	45	45	45	45	20	25	25
ウエット率(%)	65	69	69	64	64	66	66	65	65	67	68	63	73	60	69	66	66
含水メタノール（ml）	100	120	125	123	122	120	123	123	122	123	122	121	123	121	123	122	83
1N 塩酸（ml）	3.7	4.9	2.3	1.7	3.1	4.8	2.3	2.4	3.5	1.8	3.0	4.3	2.5	3.6	1.6	2.8	1.0

[0151] （製造例５２）

製造例３３で得られた水溶性ポリマー（含水アセトンのウェット品、ウェッ

ト率６１％）２０ｇを３００ｍｌのビーカーに投入し、更にアセトン／水＝９０／１０（体積比）の含水アセトン６０ｍｌを加え、水溶性ポリマーを分散させた。これに、マグネティックスターラーで攪拌しながら、１Ｎ　ＮａＯＨ１９．３ｍｌをメスピペットで徐々に添加した。ＮａＯＨ水溶液を添加した後、１５分間攪拌し、減圧吸引ろ過を行い、無水マレイン酸により導入されたカルボン酸の一部がナトリウム塩に中和された水溶性ポリマーを回収した。回収した水溶性ポリマーは、含水アセトンを含んだウェット結晶であった。当該ウェット結晶をシャーレに移し、７０℃に設定した送風乾燥機に投入し、１２時間乾燥して、架橋処理を行った。処理後得られた固体を乳鉢で粉砕し、目開き１５０μｍと８５０μｍの篩を使用して篩掛けを行い、粒径１５０～８５０μｍの粒子を回収した。

[0152] （製造例５３）

製造例３４で得られた水溶性ポリマー（含水メタノールのウェット品、ウェット率６３％）２５ｇ（ウェット結晶）をシャーレに移し、７０℃に設定した送風乾燥機に投入し、１２時間乾燥して、架橋処理を行った。処理後、得られた固体を乳鉢で粉砕し、目開き１５０μｍと８５０μｍの篩を使用して篩掛けを行い、粒径１５０～８５０μｍの粒子を回収した。

[0153] （製造例５６）

製造例５５で得られた水溶性ポリマー（含水エタノールのウェット品、ウェット率６１％）２５ｇを３００ｍｌのビーカーに投入し、更にエタノール／水＝９０／１０（体積比）の含水エタノール８０ｍｌを加え、水溶性ポリマーを分散させた。これに、マグネティックスターラーで攪拌しながら、１Ｎ塩酸１２．１ｍｌをメスピペットで徐々に添加した。塩酸を添加した後、１５分間攪拌し、減圧吸引ろ過を行い、部分的にフリー酸に中和された水溶性ポリマーを回収した。回収した水溶性ポリマーは、含水アルコールを含んだウェット結晶であった。当該ウェット結晶をシャーレに移し、１５０℃に設定した送風乾燥機に投入し、１時間乾燥して、架橋処理を行った。処理後得られた固体を乳鉢で粉砕し、目開き１５０μｍと８５０μｍの篩を使用して

篩掛けを行い、粒径１５０～８５０μｍの粒子を回収した。

[0154] （５）吸水性樹脂の製造（比較製造例１～２）

特許文献１（米国特許第５０７９３５４号明細書）のＥＸＡＭＰＬＥ２に開示された手順に従って、低分子化していないコーンスターチをカルボキシメチル化し、アルカリ条件下で加熱乾燥することにより、比較製造例１の吸水性樹脂を製造した。

[0155] 特許文献２（特表２０１０－５０４４１４号公報）の実施例１（段落［０１４６］～［０１４７］）に開示された手順に従って、低分子化していないジャガイモ澱粉をエピクロロヒドリンで架橋後、カルボキシメチル化して比較製造例２の吸水性樹脂（塩酸処理されたもの）を製造した。

[0156] （６）澱粉部分分解物の粘度評価法

澱粉部分分解物についてＮａＯＨ水溶液との混合の操作を行ったときの粘度を下記の基準により評価した。混合の操作は、製造例１５～２８に記載の仕込み比率にて、５００ｍｌのセパラブルフラスコに、機械攪拌（新東科学株式会社製スリーワンモーターＢＬ６００）にガラス製アンカー型攪拌翼（羽径６０ｍｍ）をセットした装置で実施した。評価結果を表４に示す。

○：液は低粘度であり、均一に混合できた。

△：液が高粘度であるか、又は混合中に高粘度化したため、均一には混合できなかった。

×：液が高粘度であるか、又は混合中に高粘度化したため、混合できなかった。

[0157] （７）水溶性ポリマーの評価法

（７－１）水溶性ポリマーの全酸価

ここでは、酸性基としてカルボキシメチル基を有する水溶性ポリマーの全酸価測定方法を説明する。１００ｍｌビーカーに、水溶性ポリマー約０．３ｇを精秤し、４０ｍｌのイオン交換水で溶解させた。この水溶液を、ガラス電極（京都電子工業株式会社製Ｃ－１７１）を備えた電位差滴定装置（京都電子工業株式会社製ＡＴ－６１０）にセットした。試料が全てナトリウム塩の

場合は、この段階で、電位は概ね３０ｍＶ以下を示すので、電位が３２０ｍＶ以上となるまで、１Ｎ塩酸を添加し、水溶性ポリマー中のカルボン酸基を全てフリー酸の状態とする（塩酸過剰の状態となる）。電位が３２０ｍＶ以上になっていることを確認し、０．１Ｎ　ＮａＯＨ水溶液で中和滴定を行った。本滴定では、変曲点が２つ検出され、第一の変曲点が２２０ｍＶ付近に、第二の変曲点が０～－３０ｍＶ付近に検出される。前者は試料中の過剰の塩酸の中和点であり、後者は水溶性ポリマー中のカルボン酸の中和点である。従って、全酸価は下記式１により算出される。

全酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）＝［｛（Ｖｂ－Ｖａ）×０．１×ｆａ×５６．１１｝÷Ｓａ］／（１－ｗｒ）　（式１）

ここで、Ｖａは第一変曲点までに消費された０．１Ｎ　ＮａＯＨの容量（ｍｌ）、Ｖｂは第二変曲点までに消費された０．１Ｎ　ＮａＯＨの容量（ｍｌ）、ｆａは、０．１Ｎ　ＮａＯＨの力価、Ｓａは試料採取量である。ｗｒは、後述する方法で測定した水溶性ポリマーのウェット率である。

[0158] （７－２）水溶性ポリマーのエーテル化度

上記全酸価の値を用いて、下記式２で算出する。

エーテル化度＝（１６２×ＴＡＶ）÷（５６１００－８０×ＴＡＶ）（式２）

ここで、ＴＡＶは水溶性ポリマーの全酸価（単位　ｍｇＫＯＨ／ｇ）である。

[0159] （７－３）水溶性ポリマーのフリー酸価

フリー酸価は、水溶性ポリマーの架橋を酸処理によって行った場合に定義する酸価である。実施例では酸処理後に引き続いて架橋ポリマーを製造しているため、滴定による直接的な定量は困難であるため、次の計算で算出される値をフリー酸価として定義する。酸処理では、水溶性ポリマーのカルボン酸よりも低いｐＫａを有する酸で処理するため、実質的には、酸処理時に添加した酸の量がフリー酸価に等しい。このため、フリー酸価を下記式３で算出する。

フリー酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）＝（Ｖｃ×Ｎ×ｆｂ×５６．１１）÷Ｓｂ　（

式３）

ここで、Ｖｃは酸処理に使用した酸水溶液の容量（ｍｌ）、Ｎは酸水溶液の規定度、ｆｂは酸水溶液の力価、Ｓｂは、酸処理に仕込んだ水溶性ポリマーの重量（純分）である。

[0160] （７－４）水溶性ポリマーのウェット率

ウェット率とは、ハロゲン水分計を用いて、乾燥温度１３０℃で試料を乾燥させた時の試料初期重量に対する、重量減少の割合（％）のことを言う。本実施例においては、水溶性ポリマー０．５～１．０ｇをメトラー・トレド株式会社製ハロゲン水分計　ＨＣ１０３にセットし、乾燥温度１３０℃、スイッチオフ基準　１ｍｇ／５０秒、％ＭＣモード（ＭＣ値＝（試料初期重量－乾燥重量）÷試料初期重量×１００が表示されるモード）にて測定した。表示されたＭＣ値をウェット率とした。

[0161] （８）吸水性樹脂の評価法

（８－１）無加圧下吸水倍率（生理食塩水）

目開き６３μｍ（ＪＩＳ　Ｚ８８０１－１：２００６）のナイロン網で作製したティーバッグ（縦２０ｃｍ、横１０ｃｍ）に測定試料１．０ｇを入れ、生理食塩水（食塩濃度０．９重量％）１，０００ｍｌ中に無撹拌下で、３時間浸漬した後、１０分間吊るして水切りした。ティーバッグを含めた重量（ｈ１）を測定し次式から保水量を求めた。なお、使用した生理食塩水、及び測定雰囲気の温度は２５℃±２℃であった。

ＦＳＣ（ｇ／ｇ）＝（ｈ１）－（ｈ２）

なお、（ｈ２）は、測定試料の無い場合について上記と同様の操作により計測したティーバッグの重量である。ここで、ＦＳＣとは、Ｆｒｅｅ　Ｓｗｅｌｌ　Ｃａｐａｃｉｔｙの略称であり、自由膨潤倍率を意味するもので、無加圧下吸水倍率を指す。

[0162] （８－２）無加圧下吸水倍率（イオン交換水）

ティーバッグに測定試料０．２ｇを入れ、生理食塩水に代えてイオン交換水を用いた以外は、無加圧下吸水倍率（生理食塩水）と同様にして浸漬後のテ

ィーバッグを含めた重量（ｈ１´）を測定し次式から保水量を求めた。なお、（ｈ２´）は、測定試料の無い場合について上記と同様の操作により計測したティーバッグの重量である。

ＦＳＣ（ｇ／ｇ）＝｛（ｈ１´）－（ｈ２´）｝／０．２

[0163] （８－３）保水率（生理食塩水）

上述した無加圧下吸水倍率の測定後、ティーバッグごと、遠心分離器に設置し、１５０Ｇで９０秒間遠心脱水して余剰の液体成分を取り除き、ティーバックを含めた重量（ｈ３）を測定し次式から保水量を求めた。

ＣＲＣ（ｇ／ｇ）＝（ｈ３）－（ｈ４）

なお、（ｈ４）は、測定試料のない場合について上記と同様の操作により計測したティーバッグの重量である。ここでＣＲＣとは、Ｃｅｎｔｒｉｆｕｇｅ　Ｒｅｔｅｎｔｉｏｎ　Ｃａｐａｃｉｔｙの略称であり、遠心分離保持容量を意味し、保水率を指す。

[0164] （８－４）保水率（イオン交換水）

上述した無加圧下吸水倍率の測定後、ティーバッグごと、遠心分離器に設置し、１５０Ｇで９０秒間遠心脱水して余剰の液体成分を取り除き、ティーバックを含めた重量（ｈ３´）を測定し次式から保水量を求めた。

ＣＲＣ（ｇ／ｇ）＝｛（ｈ３´）－（ｈ４´）｝／０．２

なお、（ｈ４´）は、測定試料のない場合について上記と同様の操作により計測したティーバッグの重量である。

[0165] （８－５）アルカリ分解性

２００ｍｌビーカーに生理食塩水での保水率試験を実施した後の吸水ゲル約５ｇを投入し、その上から４８．８％ＮａＯＨ水溶液を数滴添加する。その後、ステンレス製の薬さじで攪拌し、混合物をビーカーの底に薄く広げ、溶解の状態を目視で確認した。ゲル状態が失われ、不溶物が無く透明な溶液となった場合を「溶解」、ゲル状態を保持しているか部分的にでも不溶物が残存した場合を「不溶」として評価した。

[0166] （９）吸水性樹脂の評価（実施例１～２０、比較例１～２）

製造例３５～５３、製造例５６、比較製造例１～２で得られた各吸水性樹脂について、吸水性能、アルカリ分解性を測定した。その結果を表４に示す。

[0167]

[表4]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	比較例1	比較例2
水溶性ポリマー		製造例18	製造例19	製造例20	製造例21	製造例21	製造例22	製造例23	製造例24	製造例24	製造例25	製造例26	製造例27	製造例28	製造例29	製造例30	製造例31	製造例32	製造例33	製造例34	製造例55	比較製造例1	比較製造例2
吸水性樹脂		製造例35	製造例36	製造例37	製造例38	製造例39	製造例40	製造例41	製造例42	製造例43	製造例44	製造例45	製造例46	製造例47	製造例48	製造例49	製造例50	製造例51	製造例52	製造例53	製造例56		
澱粉種		コーンスターチ	コーンスターチ	コーンスターチ	コーンスターチ	コーンスターチ	タピオカ	タピオカ	タピオカ	タピオカ	タピオカ	ワキシー	ワキシー	ワキシー	馬鈴薯	コーンスターチ	コーンスターチ	コーンスターチ	コーンスターチ	コーンスターチ	コーンスターチ	コーンスターチ	馬鈴薯
架橋（酸 または塩基）		HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	NaOH	NaOH	HCl	無し	(エピクロルヒドリン)
澱粉部分加水分解物1		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例7	製造例7	製造例8	製造例8	製造例9	製造例10	製造例11	製造例12	製造例15	製造例16	製造例17	製造例54	-	-
	使用量(重量%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	90	100	100	100	100	90	100	100	100	100	100	-	-
	Mw(×10^5)	0.81	0.66	0.72	1.46	1.46	0.20	1.18	1.96	1.96	1.96	0.61	0.61	1.33	1.53	1.46	1.04	6.07	1.34	1.37	1.91	-	-
	Mw/Mn	6.4	7.4	8.7	9.8	9.8	2.9	22.6	8.0	8.0	8.0	35.2	35.2	19.1	9.9	9.8	10.6	35.4	10.6	65.6	10.1	-	-
澱粉部分加水分解物2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	製造例13	-	-	-	-	製造例14	-	-	-	-	-	-	-
	使用量(重量%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0	10	0	0	0	0	0	-	-
	Mw(×10^5)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.19	-	-	-	-	0.27	-	-	-	-	-	-	-
	Mw/Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.94	-	-	-	-	4.40	-	-	-	-	-	-	-
カウンターカチオン		ナトリウム	ナトリウム	ナトリウム	ナトリウム	ナトリウム	ナトリウム	ナトリウム	ナトリウム	ナトリウム	ナトリウム	ナトリウム	ナトリウム	ナトリウム	ナトリウム	ナトリウム	カリウム	ナトリウム	ナトリウム	ナトリウム	ナトリウム	ナトリウム	ナトリウム
水溶性ポリマーの物性	Mw(×10^5)	3.4	2.0	2.3	4.0	4.0	0.8	5.3	11.5	11.5	9.4	1.6	2.3	4.5	9.3	3.4	1.9	45.6	3.1	3.7	4.8	-	-
	Mw/Mn	9.3	8.7	8.5	7.2	7.2	10.1	16.8	19.3	19.3	25.3	7.4	22.3	14.6	20.9	16.1	11.2	104.9	39.6	13.8	14.0	-	-
	全酸価（mgKOH/g）	182	170	180	161	161	142	165	170	170	172	71	192	191	162	134	138	154	90	138	145	-	-
	エーテル化度	0.71	0.65	0.70	0.60	0.60	0.51	0.62	0.65	0.65	0.66	0.23	0.75	0.76	0.61	0.48	0.50	0.57	0.32 (*1)	0.57 (*2)	0.64	-	-
	フリー酸価(mgKOH/g)	17	22	11	11	22	17	8	8	11	11	11	17	8	17	11	17	11	17	37	11	-	-
	粘度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
吸水性能	FSC(イオン交換水)	179	140	216	227	156	212	268	331	185	289	152	171	251	228	216	233	143	40	160	62	69	292
	CRC(イオン交換水)	147	112	131	160	127	154	172	186	152	184	122	130	145	182	160	140	112	21	63	39	21	81
	FSC(生理食塩水)	43	36	34	51	41	42	63	64	44	58	23	29	53	48	52	47	27	11	25	20	15	29
	CRC(生理食塩水)	39	33	29	44	38	36	55	50	41	51	21	27	42	44	46	39	24	7	22	14	5	26
アルカリ分解性		溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	不溶	不溶

*1：無水マレイン酸によるエステル化度=(162*全酸価(mgKOH/g))/(56100-120*全酸価(mgKOH/g))
*2：無水コハク酸によるエステル化度=(162*全酸価(mgKOH/g))/(56100-122*全酸価(mgKOH/g))

[0168] 表４に示すように、実施例１～２０の吸水性樹脂は、比較例１～２と比較して吸水性能に優れていた。

[0169] また、実施例１～２０の原料となる水溶性ポリマーは、比較例１～２よりも低粘度で、吸水性樹脂の製造時の操作性に優れていた。粘度が高いものほど均一に混合することが困難となり、製造設備の選択肢が限定的となったり、品質にばらつきを生じさせる原因となったりするおそれがあり、また、均一に混合するために大希釈が必要となり、製造効率が低下するおそれがある。

請求の範囲

[請求項1] 澱粉を低分子量化して澱粉の部分分解物を得る工程（ａ１）、および工程（ａ１）で得られた澱粉の部分分解物に酸性基を導入する工程（ａ２）により水溶性ポリマーを製造する工程（ｃ１）、
水溶性ポリマーに導入された酸性基を中和する工程（ｃ２）、および水溶性ポリマー同士を架橋させる工程（ｃ３）を含む、
吸水性樹脂の製造方法。

[請求項2] 前記酸性基がカルボキシアルキル基、カルボキシアルケニル基、またはスルホアルキル基を有する酸性基である、請求項１に記載の吸水性樹脂の製造方法。

[請求項3] 得られる吸水性樹脂が以下の特徴を有する、請求項１または２に記載の吸水性樹脂の製造方法：
（ａ）イオン交換水の無加圧下吸水倍率が１００～４００ｇ／ｇ
（ｂ）イオン交換水の保水率が８０～３００ｇ／ｇ
（ｃ）生理食塩水の無加圧下吸水倍率が２０～７０ｇ／ｇ、および／または
（ｄ）生理食塩水の保水率が７～６０ｇ／ｇ。

[請求項4] 得られる吸水性樹脂の、イオン交換水の無加圧下吸水倍率（Ａ）と生理食塩水の無加圧下吸収倍率（Ｂ）の比（Ａ／Ｂ）が７以下である、請求項１～３のいずれか１項に記載の吸水性樹脂の製造方法。

[請求項5] 前記工程（ｃ３）において架橋剤を使用しない、
請求項１～４のいずれか１項に記載の吸水性樹脂の製造方法。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか１項に記載の製造方法により得られる吸水性樹脂をアルカリ処理する工程を含む、吸水性樹脂の分解方法。

[請求項7] 請求項１～５のいずれか１項に記載の製造方法により得られる吸水性樹脂を含む物品の製造方法。

[請求項8] 澱粉を低分子量化して澱粉の部分分解物を得る工程（ａ１）、および工程（ａ１）で得られた澱粉の部分分解物に酸性基を導入する工程（

ａ２）、

を含む、水溶性ポリマーの製造方法。

[請求項9] 前記工程（ａ１）において重量平均分子量（Ｍｗ）が７５０万以下、及び／又は分散度（重量平均分子量（Ｍｗ）／数平均分子量（Ｍｎ））が５以上の澱粉の部分分解物を得る、請求項８に記載の水溶性ポリマーの製造方法。

[請求項10] 澱粉に酸性基を導入する工程（ｂ１）、および

工程（ｂ１）で得られた酸性基を有する澱粉を低分子量化して、該酸性基を有する澱粉の部分分解物を得る工程（ｂ２）

を含む、水溶性ポリマーの製造方法。

[請求項11] 前記工程（ａ１）または（ｂ２）において澱粉の低分子量化を酵素処理により行う、請求項８～１０のいずれか１項に記載の水溶性ポリマーの製造方法。

[請求項12] 得られる水溶性ポリマーの、水系サイズ排除クロマトグラフィー分析によるプルラン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）が５０万～５，０００万である請求項８～１１のいずれか１項に記載の水溶性ポリマーの製造方法。

[請求項13] 請求項８～１２のいずれか１項に記載の製造方法により得られる水溶性ポリマーを含む吸水性樹脂の製造用の樹脂組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/016403

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08B 31/12(2006.01)i; ***C08H 99/00***(2010.01)i
FI: C08B31/12; C08H99/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08B31/12; C08H99/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 59-039300 A (WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 03 March 1984 (1984-03-03) example 1	8-10, 12
Y		11
A		1-7, 13
X	JP 59-031699 A (WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 20 February 1984 (1984-02-20) example 1	8-10, 12
Y		11
A		1-7, 13
X	JP 2005-075815 A (TANIHARA, Masao) 24 March 2005 (2005-03-24) example 3	8-10, 12
Y		11
A		1-7, 13

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 June 2022	**28 June 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4321364 A (MINISTER FOR PUBLIC WORKS FOR THE STATE OF NEW SOUTH WALES) 23 March 1982 (1982-03-23) example 1	8-10, 12
Y		11
A		1-7, 13
X	CN 108456256 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 28 August 2018 (2018-08-28) examples 1-6	8-10, 12
Y		11
A		1-7, 13
Y	澱粉化学ハンドブック. Asakura Publishing Co., Ltd., 01 March 1978, pp. 520-521, non-official translation (Starch Chemistry Handbook.) entire text (section 23.14)	11
A		1-10, 12, 13
X	PFEIFFER, K. et al. Starch Derivatives of High Degree of Functionalization 5. Stepwise Carboxymethylation of Amylose. Chemical Papers. 2002, vol. 56(4), pp. 261-266 entire text (page 262)	8, 9, 12
A		1-7, 10, 11, 13
A	JP 2019-056071 A (NIPPON SHOKUHIN KAKO CO., LTD.) 11 April 2019 (2019-04-11) paragraph [0004]	1-13
A	entire text	1-13
A	JP 2002-504508 A (LENAERTS, Vincent) 12 February 2002 (2002-02-12) entire text	1-13
A	JP 2017-523277 A (ROQUETTE ITALIA S. P. A.) 17 August 2017 (2017-08-17) entire text	1-13
A	JP 2012-012462 A (INSTITUTE OF NATIONAL COLLEGES OF TECHNOLOGY JAPAN) 19 January 2012 (2012-01-19) entire text	1-13
A	JP 60-055522 B2 (NICHIDEN KAGAKU KK) 05 December 1985 (1985-12-05) entire text	1-13
A	JP 61-095006 A (NIPPON SHOKUHIN KAKO CO., LTD.) 13 May 1986 (1986-05-13) entire text	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/016403

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 59-039300 A	03 March 1984	EP 0104780 A1 example 1	
JP 59-031699 A	20 February 1984	(Family: none)	
JP 2005-075815 A	24 March 2005	(Family: none)	
US 4321364 A	23 March 1982	(Family: none)	
CN 108456256 A	28 August 2018	(Family: none)	
JP 2019-056071 A	11 April 2019	(Family: none)	
JP 2002-504508 A	12 February 2002	US 6284273 B1 entire text US 6419957 B1 WO 1999/043305 A1 EP 1059915 A1 CN 1298297 A KR 10-0713702 B1	
JP 2017-523277 A	17 August 2017	US 2017/0130052 A1 entire text WO 2016/004974 A1 EP 3166977 A1 CN 106573992 A	
JP 2012-012462 A	19 January 2012	(Family: none)	
JP 60-055522 B2	05 December 1985	(Family: none)	
JP 61-095006 A	13 May 1986	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/016403

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08B 31/12(2006.01)i; C08H 99/00(2010.01)i
FI: C08B31/12; C08H99/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08B31/12; C08H99/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 59-039300 A (和光純薬工業株式会社) 03.03.1984 (1984-03-03) 実施例１	8-10,12
Y		11
A		1-7,13
X	JP 59-031699 A (和光純薬工業株式会社) 20.02.1984 (1984-02-20) 実施例１	8-10,12
Y		11
A		1-7,13
X	JP 2005-075815 A (谷原 正夫) 24.03.2005 (2005-03-24) 実施例３	8-10,12
Y		11
A		1-7,13

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
15.06.2022	28.06.2022

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

三木　寛 4P 4151

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	US 4321364 A (MINISTER FOR PUBLIC WORKS FOR THE STATE OF NEW SOUTH WALES) 23.03.1982 (1982-03-23) 実施例1	8-10,12
Y		11
A		1-7,13
X	CN 108456256 A (江南大学) 28.08.2018 (2018-08-28) 実施例1～6	8-10,12
Y		11
A		1-7,13
Y	澱粉化学ハンドブック, 株式会社朝倉書店, 1978.03.01, p.520-521 全文 (23.14欄)	11
A		1-10,12,13
X	PFEIFFER K., et al., Starch Derivatives of High Degree of Functionalization 5. Stepwise Carboxymethylation of Amylose, Chemical Papers, 2002, Vol.56(4), p.261-266 全文 (第262頁)	8,9,12
A		1-7,10,11,13
A	JP 2019-056071 A (日本食品化工株式会社) 11.04.2019 (2019-04-11) 段落０００４	1-13
A	澱粉科学の事典 (普及版), 株式会社朝倉書店, 2012.03.25, p,399,400,413 全文	1-13
A	JP 2002-504508 A (レナーツ, ビンセント) 12.02.2002 (2002-02-12) 全文	1-13
A	JP 2017-523277 A (ロケット イタリア エス. ピー. エイ.) 17.08.2017 (2017-08-17) 全文	1-13
A	JP 2012-012462 A (独立行政法人国立高等専門学校機構) 19.01.2012 (2012-01-19) 全文	1-13
A	JP 60-055522 B2 (日澱化学株式会社) 05.12.1985 (1985-12-05) 全文	1-13
A	JP 61-095006 A (日本食品化工株式会社) 13.05.1986 (1986-05-13) 全文	1-13

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/016403

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 59-039300 A	03.03.1984	EP 0104780 A1 実施例１	
JP 59-031699 A	20.02.1984	（ファミリーなし）	
JP 2005-075815 A	24.03.2005	（ファミリーなし）	
US 4321364 A	23.03.1982	（ファミリーなし）	
CN 108456256 A	28.08.2018	（ファミリーなし）	
JP 2019-056071 A	11.04.2019	（ファミリーなし）	
JP 2002-504508 A	12.02.2002	US 6284273 B1 全文 US 6419957 B1 WO 1999/043305 A1 EP 1059915 A1 CN 1298297 A KR 10-0713702 B1	
JP 2017-523277 A	17.08.2017	US 2017/0130052 A1 全文 WO 2016/004974 A1 EP 3166977 A1 CN 106573992 A	
JP 2012-012462 A	19.01.2012	（ファミリーなし）	
JP 60-055522 B2	05.12.1985	（ファミリーなし）	
JP 61-095006 A	13.05.1986	（ファミリーなし）	